ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

125. BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1942

Z. anal. Chem.

Band 125

Inhaltsverzeichnis

Heft 1 u. 2

Originalabhandlungen

Seite

Kainrath, P., Über die maßanalytische Bestimmung von Jodiden . . . 1

Brintzinger, H., Luftfreies Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat für die Stickstoffbestimmung nach Dumas 5

Keschan (Kešans), A., Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse I 6

Vastagh, G. und **Szeghö, F.,** Über die Verwendung des gläsernen Fluorescenz-Standards bei der Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) (mit 1 Abbildung) 23

Irimescu, I. und **Chirnoagă, Eugenia,** Eine neue Mikromethode zur Halogenbestimmung im organischen Molekül nach dem Prinzip von A. Stepanow (mit 1 Abbildung) 32

Ripan, Raluca, Über eine spezifische Reaktion der Selensäure mit Silber-Ion und die dadurch ermöglichte Abtrennung der Selensäure von der Schwefelsäure 38

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Die Oxydimetrie mittels Cerats, und zwar die elektrolytische Oxydation von Cer ohne Benutzung einer Diaphragmazelle (G. F. Smith, G. Frank und A. E. Kott. G. F. Smith, V. R. Sullivan und G. Frank) 40

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Kalium (J. Kwiatkowsky und D. Längauer) 42
Calcium (D. A. Nierenstein. J. Zawadzki und W. Lukaszewicz. N. A. Ljapunow und W. I. Nossowa) 42
Kobalt und Nickel (J u. Ju. Lurje und E. M. Tal. P. W. Falejew. H. Wagner) 43
Beryllium (A. Beerwald) 44
Halogene (E. Votoček. J. B. Fullerton, W. J. Watkins und C. L. Graham) 44

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Kohlenwasserstoffe (E. E. Roper. A. P. Terentjew, Je. W. Winogradowa und G. D. Galpern. G. D. Galpern und Je. W. Winogradowa. G. Djatschkow und M. Jermolowa. W. A. Karshawin, A. G. Leibusch und E. A. Klewke. S. N. Karsanowski) [mit 1 Abbildung] 44
Organische Stickstoffverbindungen (W. F. Fearon. C. Cândea und E. Macovski. C. E. M. Pugh und J. H. Quastel. G. Toennies und Th. P. Callan. S. N. Chakravarti und M. B. Roy. G. St. Smith. C. Maselli. J. Phillips und A. Lowy. F. W. Bernhart, L. E. Arnow und A. C. Bratton. P. Duquenois und Mlle. Faller. E. Kahane. C. Krauz und J. Štěpánek. A. Baillie, A. K. Macbeth und N. I. Maxwell. Erich Schmidt) [mit 2 Abbildungen] 48
Ätherische Öle (A. J. Birch. D. Van Os und V. Dykstra. I. Herold) 57
Organische Farbstoffe (D. Reichinstein. W. F. Whitmore und A. Revukas. W. Covert und H. Adkins) 58

Fortsetzung III. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

125. BAND

MIT 48 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhalt des 125. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Albrecht, Renate und **Bast, H.,** Zum qualitativen Nachweis der Kieselsäure und der Flußsäure mit Hilfe der Tetrafluorid- und der Öltropfenprobe 321

Brintzinger, H., Luftfreies Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat für die Stickstoffbestimmung nach Dumas 5

Christow, St., Photometrische Bariumbestimmung (mit 2 Abbildungen) 278

Döring, Th., Über ein praktisch brauchbares Schnellverfahren zur Bestimmung des Siliciums in mittel- und hochprozentigem Ferrosilicium 168

Eegriwe, E., Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen V 241

Fuchshuber, H., Schnellfällung der Kieselsäure durch spontane Koagulation (mit 5 Abbildungen) 93

Goehring, Margot und **Darge, Ilse,** Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen 180

Goehring, Margot und **Darge, Ilse,** Bemerkung zu unserer Arbeit „Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen" 373

Hackl, O., Höhere Manganoxyde in der Silicatgesteins-Analyse 81

Halla, F. und **Castelliz, K.,** Antimonbestimmung 186

Irimescu, I. und **Chirnoagă, Eugenia,** Eine neue Mikromethode zur Halogenbestimmung im organischen Molekül nach dem Prinzip von A. Stepanow (mit 1 Abbildung) 32

Jesser, H. und **Thomae, E.,** Jod-Luft-Untersuchungen 89

Kainrath, P., Über die maßanalytische Bestimmung von Jodiden . . . 1

Karaoglanov, Z., Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. VI. Teil: Reaktionen, bei denen übersättigte Lösungen entstehen 336

Karaoglanov, Z., Über das rhodantitrimetrische Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers 406

Keschan (Kešans), A., Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse I 6

Kraus, R., Luftfreies Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat für die Stickstoff-Bestimmung nach Dumas 405

Krustinsons, J., Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. II. As_2S_3, Bi_2S_3, HgS . 98

Martens, P., Die 2%ige, mit Calciumcitrat gesättigte Citronensäurelösung und ihre lösende Wirkung auf die Phosphatdüngemittel 245

Murgulescu, I. G. und **Alexa, V.,** o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie 260

Murgulescu, I. G. und **Latiu, E.,** Die konduktometrische Bestimmung der Jodate mit starken Säuren (mit 1 Abbildung) 256

Murgulescu, I. G. und **Latiu, E.,** o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie 267

Niculescu, M. und **Căplescu, N.,** Eine neue volumetrische Methode zur Glucosebestimmung 416

Seite

Papp, S., Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser unter Verwendung neuer Korrekturwerte (mit 2 Abbildungen) 349

Ripan, Raluca, Über eine spezifische Reaktion der Selensäure mit Silber-Ion und die dadurch ermöglichte Abtrennung der Selensäure von der Schwefelsäure 38

Ripan, Raluca und **Drăgulescu, C.,** Die konduktometrische Titration der Selenocyanide mit Salzsäure (mit 2 Abbildungen) 101

Ripan, Raluca und **Drăgulescu, C.,** Die potentiometrische Bestimmung der Selenate (mit 1 Abbildung) 104

Ripan, Raluca und **Popper, E.,** Konduktometrische Bestimmung des Thallium I-Ions mit Alkalipseudohalogeniden (mit 5 Abbildungen) 269

Sarudi (v. Stetina), I., Zur Trennung des Wismuts von Blei als Wismutoxychlorid 108

Sarudi (v. Stetina), I., Zur Filtration des Mangan- und Zinksulfids . . . 110

Sarudi (v. Stetina), I., Die Trennung des Bleis von Kupfer, Cadmium und Eisen als Bleichromat 370

Schleicher, A., Über Arbeit und Leistung colorimetrischer Methoden (mit 4 Abbildungen) 385

Schneider, Hans, Nachweis von wenig Nickel neben viel Kobalt 185

Specht, Fr. und **Hornig, A.,** Die Bestimmung des Fluors im Aluminiumfluorid als PbClF durch Fällung mit Bleiacetatlösung 161

Trepka-Bloch, E., Ein neues Reagens zum Nachweis von Vanadium, besonders in Stahl 276

Vastagh, G. und **Szeghö, F.,** Über die Verwendung des gläsernen Fluorescenz-Standards bei der Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) (mit 1 Abbildung) 23

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. Lina Keil.

Die Oxydimetrie mittels Cerats, und zwar die elektrolytische Oxydation von Cer ohne Benutzung einer Diaphragmazelle (G. F. Smith, G. Frank und A. E. Kott. G. F. Smith, V. R. Sullivan und G. Frank) 40

Viscositätsmessung (W. Philippoff. E. L. Baldeschwieler und L. Z. Wilcox. F. Höppler) 186

Literatur (G. Wagner. H. Ulich. W. Hurka) 287

Capillarviscosimeter (P. E. Raaschou) [mit 1 Abbildung] . . . 288

Überlaufviscosimeter (I. Sakurada und N. Saito) [mit 1 Abbildung] 290

Destillation, Extraktion, Sublimation (E. H. Parke. A. R. Glasgow und S. T. Schicktanz. Josselin und Sousque. B. L. Browning. B. L. Clarke und H. W. Hermance. C. M. Marberg) (mit 2 Abbildungen) 373

Literatur (G. Kortüm. R. Brill. A. Eucken. J. Lange. H. A. Stuart. Werner Schulze. Erich Müller. F. Gössler. W. Wittenberger. H. Remy. R. Schwarz) 424

Seite

Destillation, Extraktion (H. Vigreux. S. A. Shrader und J. E. Ritzer. G. Nottes) [mit 3 Abbildungen] 428
Heizgerät (H. Kirby) 431

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. K. Fresenius. R. Fresenius. Lina Keil. Edith Kroupa. R. Reissner.

Kalium (J. Kwiatkowsky und D. Längauer) 42
Calcium (D. A. Nierenstein. J. Zawadzki und W. Lukaszewicz. N. A. Ljapunow und W. I. Nossowa) 42
Kobalt und Nickel (Ju. Ju. Lurje und E. M. Tal. P. W. Falejew. H. Wagner) 43
Beryllium (A. Beerwald) 44
Halogene (E. Votoček. J. B. Fullerton, W. J. Watkins und C. L. Graham) 44
Eisen und Stahl (N. Motohashi. N. Ja. Chlopin und Z. A. Pinskaja. F. Ja. Anossow, Je. I. Dundur und Je. S. Firssowa. K. Dietrich. R. P. Forsyth und W. F. Barfoot. H. Wirtz. A. S. Galvao und A. Schwab. G. Zaffuto. G. Thanheiser und Maria Waterkamp. A. Brenner. S. Bobayasi und K. Kimura. I. Tajiri und Z. Shibata. G. Thanheiser und R. Paulus. G. Ja. Weinberg. M. W. Nifontowa) 111
Bestimmung kleiner Mengen Kalium (I. A. Kaye) 122
Mercurimetrische Zinkbestimmung (A. C. Titus und J. S. Olsen) . 123
Trennung des Cadmiums von Zink (F. E. Townsend und G. N. Cade jun.) 124
Sulfatbestimmung (H. L. Kahler. Ch. W. Wilson und W. A. Kemper) 126
Edelmetalle (J. Seath und F. E. Beamish. H. R. Curtman und Wm. Primak. L. J. Curtman und B. R. Harris) 188
Elektrische Bestimmung von Magnesium in Dolomiten (R. Fouquet und L. Capdecomme) 192
Cerimetrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen (I. M. Kolthoff und E. Amdur) 193
Silicomolybdatmethode zur Bestimmung von Kieselsäure (H. W. Knudson, C. Juday und V. W. Meloche) 194
Trennung und Nachweis von Osmium und Ruthenium (A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele) 195
Mikrochemischer Bleinachweis (C. Mahr) 197
Literatur (R. Fresenius und A. Gehring. O. Fuchs. Marianne Vulpius. Chemiker-Fachausschuß des Metall und Erz e. V. R. Strebinger) 290
Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran (Edith Kroupa) 293
Mikronachweis von Europium in Gemischen seltener Erden (G. Beck) 294
Colorimetrischer Nachweis kleiner Mengen Salpetersäure (R. Lantz) 295
Silber (N. D. Costeanu. H. G. Krainick) 377
Literatur (H. Remy. R. Fresenius und G. Jander. E. Wiberg. Hellmut Fischer, A. v. Unruh und F. Kurz. G. Rienäcker.

Seite

K. Lang. A. Brukl. A. Faessler. O. Erbacher. Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz. W. Klemm) 432

Maßanalytische Eisenbestimmung (H. Blumenthal. Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker) 435

Mikroanalyse der Alkalimetalle (H. A. Frediani. R. Lindner und P. L. Kirk. B. Holmes und P. L. Kirk. H. A. Frediani und L. Gamble. I. M. Korenman und G. I. Jagnjatinskaja. E. B. Lisle) 438

Mikroanalyse der Erdalkalimetalle (A. E. Sobel und I. A. Kaye. C. P. Sideris) 443

Mikrochemie der Edelmetalle (H. J. Fraser) 444

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Kainrath. Lina Keil. Edith Nadler.

Literatur (K. Bernhauer) 296

Literatur (L. Kofler. Adelheid Kofler) 453

1. Elementaranalyse.

Elementaranalyse (W. R. Kirner. E. Yamaguti) (mit 1 Abbildung) 129

Gleichzeitiger Nachweis von Stickstoff, Schwefel und Halogen in organischen Substanzen durch Hydrierung (A. Slooff und D. van Duyn) (mit 1 Abbildung) 453

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Kohlenwasserstoffe (E. E. Roper. A. P. Terentjew, Je. W. Winogradowa und G. D. Galpern. G. D. Galpern und Je. W. Winogradowa. G. Djatschkow und M. Jermolowa. W. A. Karshawin, A. G. Leibusch und E. A. Klewke. S. N. Karsanowski) [mit 1 Abbildung] 44

Organische Stickstoffverbindungen (W. F. Fearon. C. Cândea und E. Macovski. C. E. M. Pugh und J. H. Quastel. G. Toennies und Th. P. Callan. S. N. Chakravarti und M. B. Roy. G. St. Smith. C. Maselli. J. Phillips und A. Lowy. F. W. Bernhart, L. E. Arnow und A. C. Bratton. P. Duquenois und Mlle. Faller. E. Kahane. C. Krauz und J. Štěpánek. A. Baillie, A. K. Macbeth und N. I. Maxwell. Erich Schmidt) [mit 2 Abbildungen] 48

Ätherische Öle (A. J. Birch. D. Van Os und V. Dykstra. I. Herold) 57

Organische Farbstoffe (D. Reichinstein. W. F. Whitmore und A. Revukas. W. Covert und H. Adkins) 58

Kreatinin (K. Woidich. A. Bolliger) [mit 1 Abbildung] . . . 60

Hexamethylentetramin (Y. Oohara) 61

Studien über qualitative organische Analyse, besonders zur Identifikation von Alkylhalogeniden, Aminen und Säuren (Ena L. Brown und N. Campbell. P. P. T. Sah und T. Sh. Ma. C. S. Marvel, C. G. Gauerke und E. L. Hill. C. M. Suter und W. Moffett. T. Otterbacher und F. C. Whitmore. G. Barger und F. Tutin. W. O. Pool, H. J. Harwood und A. W. Ralston. H. S. Fry) 62

Studien zur Biuretreaktion (R. Kretschmayer und H. Jesserer. M. Tomita) 63

Seite.

Colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Diphenylen neben Benzidin (V. Čech und K. Kámen) 65
Genaue volumetrische Methode zur Bestimmung von Methylenblau (Q. F. Gurmendi und J. de Guevara) 65
Rasche Bestimmung von Trichloräthylendämpfen in der Zimmerluft (A. Dargie) 65
Stickstoff (L. Gillo. S. E. Golbreich. T. Nagoshi und I. Nakagawa. C. S. Piper. W. C. Campbell und Marion I. Hanna. L. Palfray. C. Rocchi und R. del Monte. R. Lechner und M. Roß. L. A. Ynalvez. H. Lecoq. Th. A. G. Haanappel. Thérèse Jullig und J. Barbière. A. Lecco und L. Lilic. P. M. Heertjes) 133
Halogene (J. K. Sanchez. H. N. Das-Gupta) 136
Bestimmung einzelner Elemente und Gruppen (H. ter Meulen und H. J. Raavensway. M. Ohmasa. St. Z. Bartosiewicz. Ch. T. Gayley. Ch.-L. Tseng und F. Wei. E. V. White und G. F. Wright. F. Arndt und F. Neumann. F. Neumann. H. Doehring. E. Ochiai, K. Tsuda und S. Sakamoto. Ch. B. Medinski und I. W. Kosstrow. W. L. Ruigh) [mit 2 Abbildungen] 199
Organische Säuren und Säureanhydride (J. B. Brown und J. Frankel. A. Rollett. F. C. Whitmore und H. M. Crooks jun. A. A. Pantsios. W. F. Whitmore und A. I. Gebhart. N. Bunzelman und R. Witenberg. G. Petrow und Ja. Schmidt. C. P. A. Kappelmeier. A. Kraus. A. Ruff und Mr. A. Krynicki. D. D. van Slyke und R. T. Dillon. G. Denigès. H. R. Snyder, R. H. Levin und P. F. Wiley. D. St. Tarbell) . . 204
Kohlenhydrate (F. W. Zerban und L. Sattler. G. Steinhoff. R. F. Jackson und J. A. Mathews. N. Bengtsson) . . . 296
Alkohole (H. G. Botset. G. Denigès. F. A. Karnatz und F. C. Whitmore) 298
Ester (Essential Oil Sub-Committee im Analytical Methods Committee. W. E. Shaefer und J. Piccard) . . . 300
Nachweis von Methylchavicol (T. Hasselstrom und B. L. Hampton) 301
Bestimmung von Formaldehyd (O. Heim) 302
Organische Säuren (W. H. Stein, C. Niemann und M. Bergmann. J. D. Reid und H. D. Weihe) [mit 3 Abbildungen] 454

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. Lina Keil. Hanna Schmidt. R. Strohecker.

Vitamine (F. Grandel und H. Neumann. A. Emmerie und Chr. Engel. H. W. Meenen. L. Genevois, L. Gatet und P. Cayrol) 213
Eiweiß und Aminosäuren (G. Pfützer und H. Roth. K. Brecht und G. Grundmann) 214
Fettuntersuchung (W. Leithe. P. Schwarze. L. Kofler und R. Opfer-Schaum. G. Gorbach) 214
Honig und Kunsthonig (H. Jesser und E. Thomae. J. Großfeld. A. Auzinger. C. Griebel und G. Heß. E. Becker und R. F. Kardos. R. F. Kardos) 215

Seite

Pektin und Cellulosederivate (A. G. Olsen, R. F. Stuewer, E. R. Fehlberg und N. M. Beach. G. Savini und S. Gianferrara. C. Griebel. C. Carrez. J. Großfeld) 217
Essig (O. Noetzel. R. Jungkunz. C. Monikovskis) 218
Stärke und Zucker (J. Terrier. I. M. Kolthoff. Th. v. Fellenberg) 220
Bestimmung kleiner Kupfer- und Bleimengen in Nahrungsmitteln (M. S. Sacharjewski) 221
Jodometrische Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln (A. G. Bossin und S. S. Iofan) 221
Nachweis von Sudanrot in Lebensmitteln (J. Großfeld) 221
Schwefelgehalt von Lebensmitteln (J. Großfeld) 221
Bestimmung von Citronensäure (A. Fiala) 222
Calorienwert und chemische Zusammensetzung von Nahrungsmitteln (B. O. Ljubin) 223
Reaktionen der Mehle der echten Kastanie und der Roßkastanie (P. Torti) 223
Bewertung von Güte, Reifungs-und Alterungsvorgängen bei Lebensmitteln (F. Kiermeier) 223
Mikro-Kjeldahlbestimmung in Lebensmitteln (O. Steiner) . . 224
Bestimmung der schwefligen Säure in Süßmosten (Ch. Schätzlein) 224
Berechnung des Stärkesirups nach Juckenack (J. Großfeld) . . 224
Kupferbestimmung in Konserven (S. M. Nemetz) 224
Solaninhaltige Kartoffeln (Th. v. Fellenberg) 225
Schnellbestimmung von Chloroform in Luft (K. Beyer) 225
Bestimmung der festen Stoffe in Citronensäften (T. V. Stevens und W. E. Baier) 225
Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse auf Lebensmittel (P. Balavoine) 225
Lebensmittelfarbstoffe (A. Taub und M. de J. Ortega y Canet. L. v. Cholnoky. A. W. Turner und V. Conquest. H. Thaler und K. E. Schulte. I. N. Koslov) 225
Großzahlforschung in der Lebensmittelchemie (A. Beckel) . . . 227
Aschebestimmung (H. J. Wichmann. W. C. Heraeus G. m. b. H. G. Bauer) 227
Bestimmung von Chloriden in Nahrungsmitteln (G. E. Grattan und A. Potvin) 227
Fruchtsaftgehalt in Tafelgetränken (H. Mohler, W. Hämmerle und J. Hartnagel) 228
Identifizierung von Geschmacksstoffen in Handelsprodukten (J. B. Wilson. J. B. Wilson und G. L. Keenan) 228
Bestimmung von Riboflavin in Nahrungsmitteln (A. Z. Hodson und L. C. Norris) 229
Qualitätskontrolle von Lebensmitteln (B. E. Proctor und D. G. Greenlie) 229
Bestimmung von Stickstoff in Sojabohnenmehl und Rapssamenkuchen (K. Nakajima und M. Ikeda) 229
Zucker (O. Spengler, K. Zablinsky und A. Wolf. D. Lever und M. Mazumder. M. Catenacci. H. C. S. de Whalley. K. A. N. Rao und G. N. Gupta. M. Werkenthin. J. Zamaron. O. Spengler, St. Böttger und A. Höfer. E. R. Behne. J. Dédek und L. Schwarz. O. Spengler und C. Brendel. B. E. Beater. K. Šandera. P. Pavlas. V. Staněk und P. Pavlas. M. Šimák. O. Folin und H. Wu. J. Dédek und Dm. Ivancenko. D. Sidersky. R. Salani. J. Kulman. M. Borghi. I. M. Watnik. J. Dubourg und M. Goldstein. H. L. Wright. J. Zaleski. O. Schrefeld. F. Th. van Voorst. A. J. Kluyver. O. P. Lynovski und A. A. Srogiss. K. L. Khanna und S. C. Sen. K. Xiezopolski und M. Cichocki. G. Schwarz und R. Jarczynski. E. Afferni. R. Fink und R. Lechner) 230

Seite

Literatur (R. Strohecker) 303

Über das Unverseifbare in der Lebensmittelchemie (J. Großfeld) [mit 2 Abbildungen] 304

Nachweis von Nickel in Fetten und anderen Lebensmitteln (Th. v. Fellenberg) 305

Fleisch, Fleischextrakt, Wurstwaren (R. Grau. S. W. Moissejew, A. P. Georgijewski und A. M. Michailowa. A. Miermeister. R. Grau und A. Miermeister. G. Buogo und Maria Maitilasso. C. Wilhelm. G. Steiner. F. Th. van Voorst. J. Peltzer. J. H. Glynn. G. L. Taylor, G. S. Adair und Muriel E. Adair. G. Kieselbach. H. Diller. A. Miermeister und R. Stäsche) 306

Beurteilung der Verdorbenheit von Fischen und Fischerzeugnissen (G. Buogo und P. Meduri. W. Lintzel und Eva Herring. W. P. Golmow. F. Hillig) 309

Untersuchung von Gemüse und Obst (W. Diemair und W. Fresenius. H. Serger und J. Flater. G. Behr. W. Diemair und J. Koch. D. P. Birjukow. A. Piegai. F. Emanuele. L. M. Beacham. W. Friese) 310

Kaffee, Tee, Kakao, Schokolade (J. Deshusses. H. Thaler, H. Beitter und Th. v. Spiess. H. Thaler. Robert Fischer. A. Müller. K. Kappeller. J. A. McDonald. E. C. Humphries. H. Fincke. C. L. Hinton und A. Mc M. Taylor. D. B. Sabine. Th. Leidig) 312

Untersuchung von Marmelade (C. L. Hinton und T. Macara. A. Herzer. A. Rinck) 381

Untersuchung von Zuckerwaren (G. Heuser und E. Krapohl. W. Stoldt. H. Fincke) 382

Literatur (A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans. E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld. H. Holthöfer. A. Beythien. C. Griebel. W. Ziegelmayer) 457

Öle, Fette, Ölsamen (A. J. Swaving. W. Normann. K. Hofgaard. R. H. Rogers jun. G. Scotti. N. Schoorl. M. R. Coe. B. Brauer. C. A. Coffey und H. T. Spannuth. A. Sinowjew. H. Blin. G. B. Martinenghi und G. Guadalupi. W. G. Leitess) 458

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. L. Hänel. Edith Kroupa.

Öle, Fette, Wachse (H. Heller und H. Clever. G. T. Piercy, E. K. Plant und M. C. Rogers. S. Zweig und A. Taub. J. D. White und F. W. Rose jun. K. S. Nitsche) 66

Brenn- und Kraftstoffe (S. W. Souci. G. Ribaud. H. Winter und H. Mönnig. H. Jentzsch. E. Lenhart. P. Rosin und R. Fehling. H. H. Müller-Neuglück. F. Lieneweg. K. Andreß. W. Bühne) 68

Viscosität (H. Vogel. W. B. Mc Cluer und M. R. Fenske). . 75

Korrosion (M. Werner. A. Vollmer. L. Kenworthy. E. Schürmann und H. Blumenthal. S. G. Clarke. C. J. Wernlund. J. Feiser. K. Heuberger. L. M. Henderson, M. S. Agruss und G. W. Ayers. H. Röhrig und K. Geier. O. Bartsch. A. V. Blom. H. Wagner) 137

Farbstoffe (Hans-Joachim Müller) 145

Seite

Textilindustrie (W. Schramek und F. Hempel. Paul-August Koch. W. W. Russell und N. T. Woodberry) 145
Papierindustrie (L. E. Simerl und B. L. Browning) 148
Kunststoffe (E. Jenckel und F. Woltmann. P. Nowak und H. Hofmeier. S. Erk und W. Holzmüller) [mit 1 Abbildung] 149
Baumaterialien (F. Grengg. R. Grün und Schlegel. H. Wittenhaus. W. Eitel, H. E. Schwiete und K. Wilmanns. L. Dawson und R. V. Andes. R. W. Nurse. R. Rasch. W. Marschner) 151
Glas, Keramik (W. Rollwagen und E. Schilz. A. Metz. H. Elsner v. Gronow. Erich Hoffmann, Wien) 155
Metallurgie (R. Mitsche. L. Laurent) 156
Jodometrische Bestimmung von Phenol (B. G. Šimek und Š. Polátsik) 157
Bestimmung der Schwefelmengen in wäßrigen Schwefelsuspensionen (J. F. Les Veaux und R. G. Mewborne) 157
Seifenanalyse (H. Flammer. H. Peters) 236
Bestimmung der Tonerde im Portlandzement (Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten. W. Seidel. J. Wortmann. M. Zimmermann) 237
Seifenanalyse (H. K. Alber und C. J. Rodden. A. A. Benedetti-Pichler. R. Chambers, M. J. Kopac und C. G. Grand) [mit 1 Abbildung] 316
Literatur (R. Weihrich) 461
Colorimetrische Mikrobestimmung von Zink (W. L. Lott. E. Besthorn und J. Ibele) 461
Ergebnis des Preisausschreibens der Auerforschungsstiftung . . . 463

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. P. Kainrath.

Pharmazeutische Präparate (R. Fischer. W. Friese und F. Richtsteiger. C. Arnold und C. Mentzel. G. Vastagh. S. v. Bari. L. Ekkert) 76
Literatur (L. Medicus. W. Poethke) 383
Erkennung von Alkaloiden (K. E. Jackson) 384
Mikroreaktion auf Chinin (G. Denigès) 384
Bestimmung von Campher (E. M. Plein und Ch. F. Poe) 463
Bestimmung von Phenolphthalein (Eugenia H. Maechling) . . 464

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. Edith Nadler.

Colorimetrische Manganbestimmung (C. P. Sideris) 158
Mikrotitration von Selen (G. Wernimont und F. J. Hopkinson) [mit 1 Abbildung] 158
Bestimmung von Cumarin und Melilotsäure (W. L. Roberts und K. P. Link. T. M. Stevenson und J. S. Clayton) [mit 1 Abbildung] 238

Kahlbaum
LABORATORIUMS-PRÄPARATE
sind von höchster chemischer Reinheit.
Sie schaffen die Voraussetzung für rasche, fehlerfreie Arbeit im Laboratorium und sichern zuverlässige Ergebnisse
SCHERING A.G. BERLIN

SCHERING A. G. BERLIN N

JENAer APPARATE
für Schwefel- und Halogenbestimmung in organischen Stoffen
für Schwefelbestimmung in anorganischen Stoffen
nach Grote-Krekeler
JENA
Bitte Druckschriften 4945g, 5020, 5831, 5430 und 6370g unverbindlich von
JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Rosenthals Laboratoriums PORZELLANE

Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe

Zu haben in allen Fachgeschäften Preisliste auf Wunsch

ROSENTHAL-PORZELLAN

Aktiengesellschaft · Abt. C · Marktredwitz / Bayr. Ostm.

Mitteldeutsches Werk der chemischen Großindustrie sucht zum möglichst baldigen Antritt für analytische Laboratorien

Laboranten und Laborantinnen.

Bewerbungen mit den üblichen Unterlagen sind zu richten unter H. 51581 an ALA, Berlin W 35.

Elektrische Meßgeräte und Meßeinrichtungen

Von

Albert Palm

Oberingenieur

Zweite, ergänzte Auflage

Mit 209 Abbildungen im Text und 6 Tafeln

X, 251 Seiten. 1942

RM 15.—

(Ganzleinen RM 16,50, z. Z. nicht lieferbar)

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Carl Lang & Grosser G. m. b. H.,

Düren (Rhld.)

Spezialfabrik für Filtrierpapiere

liefern **Filtrierpapiere,**

Rund- und Faltenfilter,

aschenfreie Filter

in ganz hervorragender, gleichbleibender Güte.

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner

Ernst Paßburg und Berthold Polack

PB 80

Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.

mit Universalmotor
ist die
Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum u. Druckluft
Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

MARS

MARS-Lumograph 2886 D.R.P.
Universal-Zeichen- und Lichtpausstift, 19 Härten

MARS-Chroma 2918 usw.
Klimabeständiger Schreib- u. Zeichenstift, 18 Farben

J.S.STAEDTLER
MARS-BLEISTIFTFABRIK·NÜRNBERG

Mein besonderes Vertrauen

haben stets die Präparate von »MERCK«, ganz gleich, ob Chemikalien und Reagenzien für das Labor oder Arzneimittel für die Therapie!

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

Geschichte der organischen Chemie
seit 1880

Zweiter Band
zu C. Graebe, Geschichte der organischen Chemie
Von
Paul Walden

XIV, 946 Seiten. 1941. RM 63.—
Halbleder RM 69.60

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Heraeus
QUARZGLAS
GESELLSCHAFT M.B.H.
HANAU
Älteste Quarzglasschmelze Deutschlands

ROTOSIL
das undurchsichtige Quarzglas für die Industrie
Säurefest, hitze- u. temperaturwechselbeständig, vollkommen poren- und blasenfreie Innenschicht, größtmögliche Haltbarkeit

GERÄTE UND ROHRE AUS ROTOSIL
für die chemische und elektrotechnische Industrie

Mikrochemisches Institut Techn. Hochschule München Inv.-Nr. Z. L.

Über die maßanalytische Bestimmung von Jodiden.

Von

Paul Kainrath.

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Firma
Dr. C. Schleussner, Fotowerke G. m. b. H., Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 28. Juli 1942.]

Die Aufgabe, kleine Mengen von Jodiden neben einem großen Überschuß von Bromiden und Chloriden zu bestimmen, taucht in der Praxis ziemlich häufig auf. Handelt es sich dabei um einigermaßen vergleichbare Mengen der drei Halogene, so kann diese Aufgabe ohne weiteres nach einer der üblichen Methoden, z. B. durch indirekte Analyse, gelöst werden. Sind jedoch, was leider fast stets der Fall ist, die Chlorid- und Bromidmengen wesentlich größer als die des Jodids, so treten Schwierigkeiten auf und es ist nahezu unmöglich, exakte Werte zu erhalten. In diesem Fall ist man gezwungen, zu mehr oder weniger umständlichen Anreicherungsmethoden zu greifen, wie dies z. B. bei der Bestimmung von Jodiden in Mineralwässern erfolgt. Ganz ähnlich liegen die Fälle bei der Bestimmung des Jodidgehaltes photographischer Emulsionen, wobei allerdings als wesentliche Erschwerung hinzukommt, daß das vorliegende Silberjodid unlöslich ist und die vorhandene Gelatine stark störend wirkt. In allen diesen Fällen war es sehr naheliegend, von der Tatsache Gebrauch zu machen, daß mehrere Oxydationsmittel das Jodid quantitativ in Jodat überführen, das dann in saurer Lösung aus überschüssigem zugesetzten Jodid drei Moleküle Jod in Freiheit setzt. Gegenüber der klassischen Methode der Titration von löslichen Jodiden nach R. Fresenius[1]) hat die Oxydation zu Jodat zwei Vorteile: Da auf ein ursprünglich vorhandenes Jod-Atom insgesamt 6 Atome Jod in Freiheit gesetzt werden, können Mengen, die nur $^1/_6$ so groß sind, wie die geringsten nach Fresenius eben noch bestimmbaren, erfaßt werden. Hinzu kommt noch, daß die Ausführung wesentlich bequemer ist und auch von minder geschulten Kräften ausgeführt werden kann, wozu nicht zuletzt die Möglichkeit, bei der Titration Stärke als Indikator zu verwenden, beiträgt.

Auf diese Reaktion wurden bereits von mehreren Autoren Jodidbestimmungen gegründet, die aber meines Erachtens in der Praxis zu

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I, S. 482 (1875).

wenig Beachtung finden[1]). J. Weichherz und Z. Klinger[2]) benutzen zur Oxydation Kaliumpermanganat. H. W. Brubaker, H. S. van Blarcom und N. H. Walker[3]) oxydieren mit Natriumhypochlorit, während J. H. van der Meulen[4]), sowie J. F. Sadusk jun. und E. G. Ball[5]) Brom verwenden. F. Vieböck und Mitarbeiter[6]) [7]) haben ebenfalls Brom als Oxydationsmittel zur maßanalytischen Bestimmung von Jod benutzt. Ganz ähnlich geht Th. Leipert[8]) vor. Besonders die Arbeitsweise von Vieböck zeichnet sich durch einfache Handhabung und zuverlässige Ergebnisse aus und diente daher als Grundlage der nachstehenden Vorschrift.

Bei den Versuchen ergab sich, daß ein 10—100facher Überschuß an Chloriden und Bromiden auf das Resultat ohne Einfluß ist, was im Gegensatz zu den Angaben von Sadusk und Ball[5]) steht. Ebenso stören auch Sulfat-Ionen nicht. Darüber hinaus erlaubt die Methode aber auch eine direkte Bestimmung des Jods in Silberhalogenid-Niederschlägen. Man muß in diesem Fall nur etwas länger mit Bromwasser stehen lassen, wobei man zweckmäßig einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Mit einigen Abänderungen gelingt es auch, in Natriumthiosulfatlösung gelöstes Silberjodid genügend genau zu erfassen. Hingegen ist es leider nicht gelungen, das in Gelatine eingebettete Silberjodid photographischer Emulsionen direkt mit Bromwasser quantitativ zu Jodat zu oxydieren. Es wurde dabei stets nur ungefähr die Hälfte des tatsächlich vorhandenen Jodids gefunden. Dieses Verhalten soll noch eingehender untersucht werden.

Zur Bestimmung des Jods in löslichen Jodiden verfährt man folgendermaßen:

Die Probe, die mindestens 10 *mg* Jod enthalten soll, wird auf etwa 100 *ccm* mit Wasser verdünnt. Man fügt 5 *ccm* Eisessig und 10—20 *ccm* einer 20%igen Natriumacetatlösung zu. Nun versetzt man mit Bromwasser im Überschuß, bis die anfänglich auftretende starke Färbung von freiem Jod wieder verblaßt. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas und läßt mindestens 10 Min. stehen (bei kürzerem Stehen werden zu niedrige Werte gefunden). Nach dieser Zeit wird das überschüssige Brom in üblicher Weise durch vorsichtigen Zusatz von 80%iger Ameisensäure

---

[1]) z. B. ist in der 11. Auflage des bekannten Lehrbuchs von Treadwell nur die Methode von Fresenius angeführt. — [2]) Chem. Ztg. **48**, 269 (1924); vgl. diese Ztschrft. **65**, 420 (1924/25). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 1502 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 265 (1927). — [4]) Chem. Weekbl. **27**, 618 (1930); vgl. diese Ztschrft. **91**, 46 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 386 (1933); vgl. diese Ztschrft. **99**, 434 (1934). — [6]) F. Vieböck und A. Schwappach, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 2818 (1930); vgl. diese Ztschrft. **91**, 359 (1933). — [7]) F. Vieböck und Cornelia Brecher, Pharm. Monatsh. **10**, 59, 191 (1929); vgl. diese Ztschrft. **91**, 359 (1933). — [8]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 266 (1929).

zerstört. Nach jedem Tropfen muß man einige Sekunden umschwenken, da die Reaktion einige Zeit erfordert. (Eine Zerstörung des Broms durch Zusatz von Phenol ist weniger empfehlenswert, da das ausgeschiedene Tribromphenol bei der nachfolgenden Titration etwas stört.) Sollte ausnahmsweise bei dem Zusatz von Ameisensäure keine Entfärbung eintreten, so war zu wenig Brom anwesend. Zu der Lösung setzt man dann überschüssige 5%ige jodatfreie Kaliumjodidlösung und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Man läßt im bedeckten Kolben abermals 5—10 Min. stehen und titriert sodann mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Sollen geringere Mengen von Jodiden bestimmt werden, so muß die Titration mit entsprechend verdünnterer Thiosulfatlösung erfolgen. Eine in gleicher Weise ausgeführte Leerbestimmung kann in Fällen, wo größte Genauigkeit gefordert wird, die Bestimmung ergänzen, ist jedoch im allgemeinen nicht nötig.

Beleg-Analysen:

Gegeben	In Anwesenheit von		Gefunden
J′	Cl′	Br′	J′
16,3 *mg*	—	—	16,5 *mg*
16,3 „	—	—	16,6 „
16,3 „	35,4 *mg*	—	16,6 „
16,3 „	70,8 „	—	16,4 „
16,3 „	141,6 „	—	16,4 „
16,3 „	283,2 „	—	16,4 „
16,3 „	—	85,5 *mg*	16,3 „
16,3 „	—	171,0 „	16,2 „
16,3 „	—	342,0 „	16,2 „
16,3 „	—	684,0 „	16,3 „
16,3 „	35,4 „	85,5 „	16,3 „
16,3 „	70,8 „	171,0 „	16,5 „
16,3 „	141,6 „	342,0 „	16,3 „
16,3 „	283,2 „	684,0 „	16,2 „

Handelt es sich um die Bestimmung des Jodids in einem Silberhalogenid-Niederschlag, so übergießt man den auf einem Filter oder im Filtertiegel befindlichen trockenen oder feuchten Halogensilber-Niederschlag nach Zusatz von 5 *ccm* Eisessig und 10 *ccm* Natriumacetatlösung mit überschüssigem Bromwasser, erwärmt 10 Min. auf dem Wasserbad und läßt noch 30 Min. stehen. Die Weiterbehandlung erfolgt wie oben. Die gefundenen Werte decken sich vollständig mit den bei der direkten Bestimmung des Jodids erhaltenen. Dies kann dann von Bedeutung sein, wenn eine direkte maßanalytische Bestimmung des löslichen Jodids wegen der Anwesenheit störender Substanzen nicht möglich ist. In diesem Fall fällt man zuvor in üblicher Weise mit Silbernitratlösung, kocht auf, fil-

triert nach dem Absitzen des Niederschlags durch ein Blaubandfilter und wäscht gut aus. Zur Trennung Chor—Jod oder Brom—Jod bestimmt man zuerst die Summe der Halogenide und dann in demselben Niederschlag den Gehalt an Jodid.

Beleg-Analysen:

1 *ccm* einer Kaliumjodidlösung (entsprechend 16,3 *mg* J′) wurde in üblicher Weise mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag wurde auf ein Blaubandfilter abfiltriert und mit Wasser gut nachgewaschen. Das Filter samt Niederschlag wurde in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit 8 *ccm* 20%iger Natriumacetatlösung, 5 *ccm* Eisessig und Bromwasser im Überschuß versetzt. Nach kurzem Erwärmen und 30 Min. dauerndem Stehen wurde wie oben weiter verfahren. Es wurden gefunden: 16,1, 16,3, 16,2 und 16,1 *mg* J′. Bei anderen Proben wurden steigende Mengen Natriumchlorid oder steigende Mengen Ammoniumbromid zugesetzt. Die Fällung und Weiterverarbeitung erfolgte wie zuvor.

Gegeben:	18,5 *mg*	Cl′,	16,3 *mg*	J′;	gefunden:	16,4 *mg*	J′
,,	37,0 ,,	,,	16,3 ,,	,,	,,	16,4 ,,	,,
,,	88,5 ,,	,,	16,3 ,,	,,	,,	16,5 ,,	,,
,,	40,0 ,,	Br′,	16,3 ,,	,,	,,	16,2 ,,	,,
,,	80,0 ,,	,,	16,3 ,,	,,	,,	16,3 ,,	,,
,,	200,0 ,,	,,	16,3 ,,	,,	,,	16,2 ,,	,,

Zur Bestimmung des Jodidgehalts in photographischen Schichten verfährt man etwas anders. Ein ausgemessenes Stück des Filmes (je nach dem voraussichtlichen Jodidgehalt 300—500 *qcm*) wird, in kleine Stücke zerschnitten, in einen trockenen Schliffkolben gebracht. Man mißt aus einer Pipette genau 100 *ccm* einer 5%igen Natriumthiosulfatlösung zu, verschließt und läßt unter häufigem Schütteln stehen, bis alles Halogensilber gelöst ist und die Filmstücke klar erscheinen. Dann wird durch ein trockenes Filter in einen gleichfalls trockenen Kolben filtriert. Zu 50 *ccm* des Filtrats setzt man 15 *g* krystallisiertes Natriumacetat und läßt unter stetem Schütteln aus einer Bürette reines Brom zutropfen. Zunächst tritt unter Schwefelabscheidung Trübung ein, die jedoch bei weiterem Zusatz von Brom wieder geringer wird. Sobald die braune Farbe des Broms bestehen bleibt, wozu insgesamt 2—3 *ccm* Brom erforderlich sind, läßt man 10 Min. stehen, zerstört das überschüssige Brom durch Zusatz von Ameisensäure und verfährt wie zuvor weiter. Die erhaltenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein.

Angewendet:	300 *qcm* eines Filmes	mit	0,53 *g*	J′ im Quadratmeter
Gefunden:			0,54 ,,	,, ,,
			0,55 ,,	,, ,,
			0,53 ,,	,, ,,
			0,54 ,,	,, ,,

Man kann natürlich auch nach Erich Lehmann[1]) den Film mit alkalischer Hydroxylaminlösung reduzieren und nach Filtrieren im Filtrat nach Zerstörung des überschüssigen Hydroxylamins das Jod bestimmen; oder man fällt aus salpetersaurer Lösung die Silberhalogenide in üblicher Weise aus und bestimmt den Jodidgehalt dieses Niederschlages.

Luftfreies Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat für die Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Von

H. Brintzinger.

[Eingegangen am 19. September 1942.]

Das für die Stickstoffbestimmung nach Dumas benötigte „luftfreie" Kohlendioxyd wird üblicherweise im Kippschen Apparat durch die Einwirkung von Salzsäure auf Marmor erzeugt[2]). Nun schließen aber die capillaren Hohlräume der Marmorstückchen eine beträchtliche Menge Luft ein, die beim Auflösen der Marmorstückchen frei wird, weshalb das dem Kippschen Apparat entnommene Kohlendioxyd stets etwas, wenn auch sehr wenig, lufthaltig ist. Durch die vorgeschriebene kurze Vorbehandlung der Marmorstücke mit verdünnter Salzsäure gelingt es im wesentlichen nur, die diesen oberflächlich anhaftende Luft zu entfernen. Besonders bei Verwendung von Marmor mit stärkerer Ausbildung eines capillaren Hohlraumsystems ist es oft schwer bzw. unmöglich, die richtigen „Mikrobläschen" im Azotometer zu erhalten.

Um die Luft aus den Capillaren so weitgehend wie möglich zu entfernen und durch Wasser zu verdrängen, erweist es sich als vorteilhaft, die Marmorstückchen vor dem Einfüllen in den Kippschen Apparat in einer mit destilliertem Wasser oder Calciumchloridlösung gefüllten Saugflasche, die durch einen gutsitzenden Gummistopfen verschlossen wird, mehrere Stunden unter dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe zu halten. Sofort nach Beginn des Evakuierens tritt ein sehr starkes Gasen der Marmorstückchen ein, das meist mehrere Stunden lang anhält. Es ist überraschend, welche großen Luftmengen auf diese Weise aus dem Marmor herausgeholt werden können. Selbstverständlich ist darauf zu achten, daß die Marmorstückchen stets unter Wasser sind. Nach der so durchgeführten Entgasung kann der Marmor zur Füllung des Kippschen Apparats verwendet werden. Wer im Besitz einer Dampfstrahlvakuumpumpe oder einer anderen Einrichtung zur Erzielung eines weitergehenderen Unterdrucks als des Wasserstrahlvakuums ist, kann die Entgasung des Marmors damit noch etwas weiter treiben.

---

[1]) Photogr. Ind. **20**, 492 (1922). — [2]) Siehe Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 50—52, Berlin (1940).

Bei Verwendung eines so entgasten Marmors zur Füllung des zur Entwicklung von Kohlendioxyd dienenden Kippschen Apparats werden die richtigen Mikrobläschen im Azotometer erhalten und die durch die Möglichkeit des gelegentlichen Freiwerdens einer etwas größeren eingeschlossenen Luftmenge gegebene Fehlerquelle ist praktisch beseitigt.

Jena, Institut für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.

Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse I.

Von

August Keschan (Kešans).

Aus dem Anorganischen Laboratorium der Universität in Riga.

[Eingegangen am 3. Juli 1942.]

In zwei früheren Arbeiten[1]), [2]) habe ich gezeigt, daß die Abscheidung der Phosphorsäure durch Fällung mit Wismutnitrat sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analyse in vielen Fällen mit gutem Erfolg durchführbar ist. Seitdem ist das Problem weiterentwickelt worden und steht jetzt vor dem Abschluß. Die Ergebnisse sind in folgenden Mitteilungen zusammengefaßt:

Fällungsbedingungen der Phosphorsäure mit Wismutnitrat.

Die Reaktion der Fällung der Phosphorsäure mit Wismutnitrat ist umkehrbar, da Wismutphosphat in Salpetersäure erheblich löslich ist:

$$H_3PO_4 + Bi(NO_3)_3 \rightleftarrows BiPO_4 + 3\,HNO_3.$$

Wendet man bei obiger Gleichung das Massenwirkungsgesetz an, so erhält man die Gleichung:

$$[H_3PO_4] \cdot [Bi(NO_3)_3] = K \cdot [BiPO_4] \cdot [HNO_3]^3.$$

Die Konzentration der nicht ausgefällten Phosphorsäure ist dann:

$$[H_3PO_4] = \frac{K \cdot [BiPO_4] \cdot [HNO_3]^3}{[Bi(NO_3)_3]}.$$

Demzufolge ist die Menge der in Lösung verbleibenden Phosphorsäure erstens proportional der Löslichkeit des Wismutphosphats, zweitens proportional der dritten Potenz der Konzentration der Salpetersäure und drittens umgekehrt proportional dem Überschuß des Fällungsmittels in der Lösung. Außerdem beeinflussen viele Anionen und manche Kationen, wie später gezeigt wird, die Ausfällung der Phosphorsäure in negativem Sinne.

---

[1]) Diese Ztschrft. **65**, 346 (1924/25). — [2]) Acta Universatis Latviensis. Chem. **1**, 65 (1929) (in lettischer Sprache); vgl. diese Ztschrft. **97**, 287 (1934).

Da die Löslichkeit des Wismutnitrates in Salpetersäure mit der Konzentration ansteigt, so wirken diese beiden Umstände — die Konzentration der Salpetersäure und die Konzentration des Fällungsmittels — bei der Abscheidung der Phosphorsäure gegeneinander: Will man einen großen Überschuß an Fällungsmittel anwenden, so muß man die Konzentration der Salpetersäure steigern, und damit steigt auch die Löslichkeit von $BiPO_4$. Um die optimalen Fällungsbedingungen zu finden, sollen die maßgebenden Faktoren einzeln betrachtet werden.

Löslichkeit von Wismutphosphat in Salpetersäure.

Die Löslichkeit von Wismutphosphat in Salpetersäure haben L. Kürthy und H. Müller[1]) 1924 bestimmt, und zwar in der Weise, daß heiße, eingestellte Salpetersäure mit $BiPO_4$ gesättigt und die erkaltete Lösung nach 25 Stdn. analysiert wurde. Beinahe zu derselben Zeit bestimmte auch der Verfasser[2]) die Löslichkeit auf ähnlichem Weg, erhielt aber abweichende Resultate. Es stellte sich heraus, daß aus einer übersättigten $BiPO_4$-Lösung in Salpetersäure das Salz sehr langsam auskrystallisiert, und daß daher die auf diesem Weg erhaltenen Löslichkeitszahlen zu hoch ausfallen.

Eine mit $BiPO_4$ gesättigte 2 n-Salpetersäure wurde mit Wasser bis auf 0,5 n verdünnt und die übersättigte Lösung der Krystallisation überlassen. Nach gewissen Zeitabschnitten wurde die Lösung mit folgenden Ergebnissen analysiert:

Zeit	1 Stde.	14 Stdn.	2 Tage	8 Tage	14 Tage
mg P_2O_5/100 *ccm* . .	10,25	5,38	3,70	2,95	2,67

Aber auch nach 14 Tagen war die Krystallisation noch nicht beendet. Darauf wurde die Probe lange geschüttelt, und schließlich sank der Gehalt an P_2O_5 bis auf 2,40 *mg*/100 *ccm*. Viel schneller gelangt man zum Ziel und erhält genauere Zahlen durch Auflösung von $BiPO_4$ in eingestellter Salpetersäure.

In einer neuen Versuchsreihe wurde dann die Löslichkeit auf zweierlei Weise bestimmt: Erstens durch Auflösen von $BiPO_4$ in eingestellter Salpetersäure und zweitens durch Auskrystallisieren aus einer übersättigten Lösung. Beide Proben wurden gleichzeitig in der Maschine kalt geschüttelt oder auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 6—8 Stdn. wurde der Gehalt an P_2O_5 in der Lösung nach R. Woy[3]) bestimmt.

Die Löslichkeit von $BiPO_4$ steigt viel rascher an als die Konzentration der Salpetersäure. In den Konzentrationsgrenzen von 0,25—1,00 n ist die Löslichkeit bei Zimmertemperatur proportional der zweiten Potenz der Säurekonzentration; bei höheren Konzentrationen steigt sie dann

[1]) Biochem. Ztschrft. **147**, 378 (1924). — [2]) Diese Ztschrft. **65**, 347 (1924/25). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 165 (1932).

rascher an. In heißer Salpetersäure ist die Löslichkeit nur wenig größer als bei Zimmertemperatur.

Tabelle I.
Löslichkeit von $BiPO_4$ in Salpetersäure.

Normalität der Salpetersäure	Bei Zimmertemperatur durch Auflösen *mg* P_2O_5/100 *ccm*	Bei Zimmertemperatur durch Auskrystallisieren *mg* P_2O_5/100 *ccm*	Auf dem Wasserbad durch Auflösen *mg* P_2O_5/100 *ccm*	Auf dem Wasserbad durch Auskrystallisieren *mg* P_2O_5/100 *ccm*
0,25	0,58	0,59	0,74	0,76
0,50	2,35	2,40	2,59	2,70
1,00	9,30	9,35	10,80	10,75
1,50	25,25	—	25,95	—
2,00	42,65	43,10	48,2	50,48

Einfluß fremder Anionen auf die Löslichkeit von $BiPO_4$.

Schon G. Chancel[1]) hatte beobachtet, daß bei Gegenwart von Chloriden und Sulfaten die Fällung der Phosphorsäure als $BiPO_4$ unvollständig ist; Bromide und Jodide stören ebenfalls. Sind diese Anionen, wenn auch in kleinen Mengen, zugegen, so steigt die Löslichkeit von $BiPO_4$ in Salpetersäure um ein Mehrfaches. Es ist merkwürdig, daß Halogenide hauptsächlich nur die Phosphorsäure aus dem $BiPO_4$ herauslösen, denn das Bi-Ion geht nur in verhältnismäßig kleiner Menge in Lösung. Es ist bekannt, daß die Halogen-Ionen mit Bi-Ion in schwach sauren Lösungen basische Salze bilden, die wenig löslich sind; ebenso verhält sich das Sulfat-Ion. G. Luff[2]) sowie R. Strebinger und W. Zins[3]) haben auf dieser Grundlage quantitative Fällungen für das Bi-Ion ausgearbeitet.

Um die Wirkungsweise dieser störenden Anionen zu ergründen, wurde frischgefälltes Wismutphosphat mit eingestellter Salpetersäure, die bestimmte Mengen von Halogen- oder Sulfat-Ion enthielt, geschüttelt oder auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde dann auf PO_4''', Bi''' und auf das zugefügte Anion quantitativ untersucht. Die gefundenen Zahlen, in *mg*-Äquivalente je 100 *ccm* umgerechnet, finden sich in Tab. II.

Die beiden letzten Spalten der Tabelle II zeigen, daß auf ein Äquivalent Cl- oder Br-Ion, das in den Niederschlag geht, ungefähr drei Äquivalente Phosphorsäure aus dem Wismutphosphat frei werden. Über die Wirkungsweise des Sulfat-Ions kann man aus diesen Versuchen kein Urteil fällen, weil die umgesetzten Stoffmengen zu klein sind. Fällt man

[1]) Compt. rend. **50**, 416 (1860). — [2]) Diese Ztschrft. **63**, 330, 346 (1923). — [3]) Mikrochemie **5**, 166 (1927) und diese Ztschrft. **72**, 417 (1927).

aber das Bi-Ion mit Sulfat-Ion in verdünnter Salpetersäure, so erhält man einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nur wenig von der des basischen Salzes $Bi_2O(OH)_2SO_4$ abweicht; folglich verbraucht ein Äquivalent Sulfat-Ion drei Äquivalente Bi-Ion. Die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigten später ausgeführte Fällungsversuche. Die Reaktionsweise der störenden Anionen kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$BiPO_4 + HX + H_2O \rightleftarrows BiOX + H_3PO_4.$$
$$2\,BiPO_4 + H_2SO_4 + 3\,H_2O \rightleftarrows Bi_2O(OH)_2SO_4 + 2\,H_3PO_4.$$

Tabelle II.

Nr.	Normalität der Salpetersäure n	Menge der zugefügten Anionen X_1' mg-Äquivalent	Gefunden in der Lösung nach der Reaktion: X_2' mg-Äquivalent	Bi''' mg-Äquivalent	PO_4''' mg-Äquivalent	Differenzen: $X_1'-X_2'$ mg-Äquivalent	$PO_4'''-Bi'''$ mg-Äquivalent
3	0,25	Cl': 2,50	Cl': 2,35	0,01	0,40	0,15	0,39
4	0,25	Cl': 2,50	Cl': 2,19	0,01	1,03	0,31	1,02
5	0,50	Cl': 2,50	Cl': 1,99	0,01	1,68	0,51	1,67
6	0,50	Br': 1,21	Br': 1,11	0,05	0,41	0,10	0,36
7	0,25	J': 0,75	J': 0,20	0	0,52	0,55	0,52
8	0,50	SO_4'': 2,25	—	0,03	0,08	—	0,05
9	0,50	SO_4'': 3,00	—	0,08	0,20	—	0,12

Die störende Wirkung dieser Anionen besteht folglich darin, daß sie mitgefällt werden und das Fällungsmittel verbrauchen. Durch einen ausreichenden Überschuß an Fällungsreagens kann die Störung aufgehoben werden. Tatsächlich werden Halogen- und Sulfat-Ionen aus schwach salpetersauren Lösungen durch Bi-Ion beinah quantitativ ausgefällt. Auch andere Anionen, die mit Bi-Ion schwerlösliche Salze bilden, wie C_2O_4'', S'', S_2O_3'', CNS', JO_3', AsO_4''' stören. Sie dürfen daher nur in kleinen Mengen zugegen sein.

Das Fällungsmittel.

Unter den vielen Bi-Verbindungen, die zur Fällung der Phosphorsäure benutzt werden können, hat der Verfasser das basische Wismutnitrat (Bismutum subnitricum) bevorzugt. Dieses Präparat wird nach dem Deutschen Arzneibuch[1]) hergestellt, ist in verdünnter Salpetersäure leicht löslich und rein genug für die Mehrzahl der quantitativen Bestimmungen. Nur für die Abscheidung der Phosphorsäure von den Alkalien wäre ein noch reineres Präparat zu wünschen (siehe weiter unten). Vom Handelspräparat, das etwa 80% Bi_2O_3 enthält, sind zur Fällung der Anionen folgende Mengen nötig:

[1]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 19, Wismut, S. 133 (1927).

für 1 *mg* PO_4''' 3,1 *mg* $BiONO_3$
für 1 *mg* P_2O_5 4,1 *mg* $BiONO_3$
für 1 *mg* SO_4'' 6,1 *mg* $BiONO_3$
für 1 *mg* Cl' 8,2 *mg* $BiONO_3$.

Ein Gewichtsteil Sulfat- bzw. Chlor-Ion verbraucht 2—3mal soviel an Fällungsmittel wie 1 Gewichtsteil Phosphat-Ion. Dieser Umstand zwingt, den Betrag an Chlor- und Sulfat-Ion in der Analyse auf etwa 100 *mg* zu begrenzen, um nicht allzu große Mengen von Reagens benutzen zu müssen.

Die Löslichkeit von $BiONO_3$ in verdünnter Salpetersäure bei 25° C ist nach D. F. Smith[1]) folgende:

n-Salpetersäure =	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$BiONO_3$ *g/l* =	0,8	4,2	14,4	29,0	46,4	68,6.

In heißer Salpetersäure ist die Löslichkeit erheblich kleiner; sie wurde vom Verfasser durch Sättigung im siedenden Wasserbad und darauffolgende Verdampfung der Flüssigkeit und Ausglühen des Rückstandes bestimmt:

n-Salpetersäure =	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0
$BiONO_3$ *g/l* =	2,3	4,0	6,4	9,8	33,6.

Fällungsversuche der Phosphorsäure mit $BiONO_3$.

Die Löslichkeit von $BiPO_4$ in Salpetersäure, die bei Zimmertemperatur in 0,25 n-Säure 5,8 *mg* P_2O_5/l, in 0,5 n-Säure schon 23,5 *mg* P_2O_5/l beträgt geht weit über die zulässigen Grenzen der quantitativen Analyse hinaus Sie kann aber auf Grund des Massenwirkungsgesetzes durch einen Überschuß an Bi-Ion in der Lösung so weit erniedrigt werden, daß die Fällung an Vollständigkeit anderen quantitativen Fällungsreaktionen nicht nachsteht.

Die Fällung wurde in 0,25 n- und 0,5 n-Salpetersäure untersucht. In verdünnterer Säure als 0,25 n-Salpetersäure ist die Löslichkeit von $BiONO_3$ zu gering, in stärkerer als 0,5 n aber die Löslichkeit von $BiPO_4$ zu groß, um brauchbare Resultate zu erzielen. Die Fällung soll in zwei Abschnitten durchgeführt werden: Als Hauptfällung, wobei der größte Teil von PO_4''' ausgefällt wird, bei der man das Wismutylnitrat in kleinen Anteilen in Lösung bringt, und als Nachfällung, bei der man das Auskrystallisieren der an $BiPO_4$ übersättigten Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbad oder durch Schütteln fördert. Die Hauptfällung nimmt 10—15 Min. in Anspruch, die Nachfällung durch Erwärmen auf dem Wasserbad 6—8 Stdn., durch Schütteln 1—2 Stdn. Die nicht ausgefällte Phosphorsäure wurde nach Woy mit Ammoniummolybdat in der Weise bestimmt, daß die Lösung nach Ausfällung des Bi-Überschusses mit Schwefelwasserstoff bis auf 10—15 *ccm* eingeengt, mit 10 *ccm* einer 30%igen NH_4NO_3-Lösung versetzt und mit 10 *ccm* einer 3%igen $(NH_4)_2MoO_4$-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 360, 365 (1923).

Lösung heiß gefällt wurde. Die angestellten Vorversuche mit 0,21, 0,10 und 0,06 *mg* P_2O_5 in der Lösung ergaben auf diese Weise 0,19, 0,10 und 0,05 *mg* P_2O_5.

Die erzielten Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Nr.	Normalität der Salpetersäure	Die Analyse enthielt in 100 *ccm* Lösung			Art der Nachfällung	Nicht ausgefälltes P_2O_5, gefunden in 100 *ccm* Lösung		
		P_2O_5	störende Anionen	Überschuß an $BiONO_3$		nach 1 Stde.	nach 8 Stdn.	nach 24 Stdn.
	n	*mg*	*mg*	*g*		*mg*	*mg*	*mg*
1	0,5	100	—	0,6	Erwärmung auf dem Wasserbade	0,14	0,11	0,09
2	0,5	100	—	0,3	„	0,16	0,15	0,14
3	0,5	100	—	0,6	kalt geschüttelt	0,10	0,06	—
4	0,5	100	SO_4'': 50 Cl': 50	0,5	heiß geschüttelt	0,16	2 Stdn. 0,09	—
5	0,25	100	—	0,3	Erwärmung auf dem Wasserbade	0,06	0,04	0,04
6	0,25	100	SO_4'': 120	0,3	„	0,06	0,07	—
7	0,25	100	Cl': 180	0,3	„	0,06	0,06	—
8	0,25	100	Br': 200	0,3	„	0,05	0,07	—

Als beste Nachfällungsart erweist sich das Schütteln; doch auch das Erwärmen auf dem Wasserbad führt zum Ziel. Die Fällung in 0,25 n-Salpetersäure gibt bessere Resultate als in 0,5 n-Säure; dennoch ist diese stärkere Konzentration aus anderen Gründen vorzuziehen: Erstens, wegen der größeren Löslichkeit von $BiONO_3$, zweitens, um die Hydrolyse von Bi-Ion beim Verdünnen der Analysenprobe mit Wasser zu vermeiden. Die Menge der nicht ausgefällten Phosphorsäure in 100 *ccm* Lösung läßt sich leicht bis auf 0,2 *mg* erniedrigen. In einer so geringen Konzentration reagiert das Phosphat-Ion selbst mit dem Molybdat nicht.

Es sei hier bemerkt, daß die Abscheidung der Phosphorsäure nicht gelingt, wenn ihre Menge weniger als 20 *mg* P_2O_5 in 100 *ccm* beträgt. Nach W. M. Fischer[1]) bilden wenig übersättigte Lösungen nur wenige oder gar keine Krystallisationskeime, so daß es an einer Krystallisationsoberfläche fehlt. Dasselbe gilt auch für andere quantitative Krystallfällungen. Doch gelingt das Ausfällen, wenn man in die Lösung frischgefälltes Wismutphosphat einträgt oder, was dasselbe ist, eine kleine Menge von H_3PO_4 zugibt.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **145**, 311, 317 (1925).

Trennung der Phosphorsäure von Kationen.

Allgemeine Bemerkungen.

Da das Phosphat-Ion mit allen zwei- und dreiwertigen Kationen (auch mit Lithium-Ion) wenig lösliche Verbindungen bildet, war einerseits zu erwarten, daß diese Kationen bei der Abscheidung der Phosphorsäure mit Bi-Ion teilweise in den Niederschlag gehen würden. Andererseits sind von Bi-Ion viele Doppelsalze mit Alkalien bekannt; auch diese könnten in den Niederschlag mitgerissen werden. Eine dritte Schwierigkeit besteht darin, daß das Phosphat-Ion mit manchen dreiwertigen Kationen in saurer Lösung leicht lösliche Komplexe bildet, die von Bi-Ion unvollständig zerlegt werden; in diesem Falle könnte die Phosphorsäure in erheblicher Menge in der Lösung zurückbleiben.

In der Tat treten alle diese Schwierigkeiten auf. Die Alkalien und Erdalkalien werden leicht von dem Niederschlag mitgerissen und die dreiwertigen Kationen Al''', Cr''' und Fe''' halten die Phosphorsäure teilweise in der Lösung zurück. Doch sind durch Auswahl passender Fällungsbedingungen die genannten Schwierigkeiten leicht zu überwinden.

Um die optimalen Trennungsbedingungen für einzelne Kationen herauszufinden, wurde die Hauptfällung der Phosphorsäure unter verschiedenen Umständen ausgeführt: Erstens bei Zimmertemperatur, zweitens in der Hitze auf dem Wasserbad, drittens in verdünnter 0,5 n-Salpetersäure und viertens in konzentrierter, etwa 4—5 n-Salpetersäure. In dem letzten Fall war das Anfangsvolumen der Analyse nur 10—15 *ccm*, und das zugefügte Wismutylnitrat löste sich fast vollständig auf, bevor die Fällung eintrat. Die Krystallisation von $BiPO_4$ erfolgte dann bei Verdünnung der Analysenprobe mit Wasser bis auf eine Konzentration der Salpetersäure von 0,5 n. Die Art der Nachfällung hat für Kationen keine Bedeutung; sie wurde hauptsächlich durch 6—8stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad und nur bei wenigen Analysen durch Schütteln durchgeführt. Nach beendeter Fällung wurde die Lösung auf PO_4''', der Niederschlag auf das Kation untersucht. Die Menge der in Frage kommenden Ionen wurde meistenteils auf etwa 100 *mg* beschränkt. Von den störenden Anionen wurden nur Cl' und SO_4'' berücksichtigt. Das Endvolumen der bis auf 0,5 n-Salpetersäure verdünnten Analysenprobe war mit wenigen Ausnahmen 100—150 *ccm*. Nach der Ermittlung der besten Trennungsbedingungen wurde eine Reihe von quantitativen Bestimmungen des Kations ausgeführt.

Die Untersuchung des $BiPO_4$-Niederschlages auf Alkalien geschah in Ermangelung guter Fällungsreaktionen in der Weise, daß der Niederschlag in konz. Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbad umkrystallisiert wurde. Die mitgerissenen Na- und K-Salze bleiben dann in löslicher Form zurück und können mit verdünnter,

Bi-Ion enthaltender Salpetersäure ausgezogen werden. Beim Lithium versagte auch dieses Verfahren. Die Kontrolle der Vollständigkeit der beiderseitigen Trennung wurde beim Lithium durch die quantitative Bestimmung des Lithiums im Filtrat durchgeführt. Bei anderen Kationen wurden die gewöhnlichen Fällungsreaktionen angewendet.

Trennung der Phosphorsäure von Alkalien.

Trennung von Natrium.

Zur Verwendung kam ein garantiert reines NaCl-Präparat von Kahlbaum. Von diesem wurden etwa 250 *mg* genau abgewogen und in einer abgemessenen Menge eingestellter Salpetersäure aufgelöst. Sollte Sulfat-Ion in die Analyse eingeführt werden, so wurde das eingewogene Salz mit einer abgemessenen Menge 2 n-Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des HCl-Geruches eingedampft, worauf dann der Rückstand in der Salpetersäure aufgelöst wurde.

Die Anwesenheit von Chlor-Ion beeinträchtigt die Trennung nicht; man kann die Fällung der Phosphorsäure in der Hitze oder bei Zimmertemperatur, in verdünnter 0,5 n- oder konzentrierter 4—5 n-Salpetersäure ausführen. Dagegen verursacht Sulfat-Ion das Mitreißen von Natrium in den Niederschlag, wahrscheinlich in Form des Doppelsalzes

$$3\,Na_2SO_4 \,.\, 2\,Bi_2(SO_4)_3,$$

das von H. Behrens[1]) als mikroanalytische Krystallfällung von Natrium empfohlen worden ist. Das Mitreißen wird unbedeutend, wenn die Konzentration von Sulfat-Ion und gleichfalls von Natrium-Ion 1 *mg/ccm* nicht übersteigt und die Fällung der Phosphorsäure in heißer 0,5 n-Salpetersäure bewirkt wird.

Die quantitative Bestimmung von Natrium wurde nach der Abscheidung der Phosphorsäure wie folgt ausgeführt: Die Analysenlösung wurde bei Zimmertemperatur mit H_2S-Gas gesättigt und nach 4 Stdn. oder am nächsten Tag filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt, mit 4 *ccm* 2 n-Schwefelsäure versetzt und im Luftbad bis zur Trockne verdampft. Nach Abrauchen des Schwefelsäureüberschusses und der Ammoniumsalze wurde der Rückstand in 4—5 *ccm* Wasser aufgelöst, mit wenig Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und erwärmt, um Spuren von $Bi^{\cdots}$ und anderen Kationen abzuscheiden; nun wurde durch ein winziges Filterchen filtriert. Das Filtrat wurde in einem gewogenen Porzellantiegel aufgefangen und auf dem Wasserbad bis zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde nach dem Glühen mit Ammoniumcarbonat als Na_2SO_4 gewogen. Die Resultate sind in Tabelle IV (S. 14) zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Resultate um etwa 2% zu niedrig ausfallen, wenn Sulfat-Ion in einer Konzentration von 2 *mg/ccm*

[1]) Diese Ztschrft. **30**, 125, 136 (1891); H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse, S. 34 (1915).

zugegen ist. Dagegen sind die Resultate zu hoch, wenn Sulfat-Ion abwesend ist. Zwei Blindversuche, bei denen die zu analysierende Lösung alle Bestandteile, aber kein Na enthielt, ergaben 0,55 und 0,65 *mg* Na, das aus den Reagenzien, hauptsächlich aus dem $BiONO_3$-Präparat, stammte.

Tabelle IV.

Nr.	Zusammensetzung der Analysenlösung: Volumen und Konzentration der Salpetersäure während der Hauptfällung *ccm* / n	P_2O_5 *mg*	Cl' oder SO_4'' *mg*	$Na^{\cdot}$ *mg*	Hauptfällung kalt oder heiß	Menge des zugefügten Wismutylnitrats *g*	Gefundenes $Na^{\cdot}$ *mg*	$\pm \Delta$
10	$\frac{12,5}{4\text{ n}}$	108	Cl': 152	98,0	h.	2,2	99,0	+ 1,0
11	$\frac{100}{0,5\text{ n}}$	107	Cl': 150	96,8	h.	2,2	97,8	+ 1,0
12	$\frac{25}{2\text{ n}}$	270	Cl': 136	88,3	k.	2,8	88,8	+ 0,5
13	$\frac{25}{1\text{ n}}$	145	Cl': 97	62,6	k.	1,7	62,8	+ 0,2
14	$\frac{100}{0,5\text{ n}}$	107	SO_4'': 192	97,5	h.	2,2	97,2	— 0,3
15	$\frac{25}{2\text{ n}}$	108	SO_4'': 192	99,5	h.	2,2	97,7	— 1,8
16	$\frac{100}{0,5\text{ n}}$	108	SO_4'': 192	100,8	k.	2,2	99,3	— 1,5
17	$\frac{25}{2\text{ n}}$	270	SO_4'': 96	87,8	k.	2,2	87,9	+ 0,1
18	$\frac{100}{0,5\text{ n}}$	100	SO_4'': 105	106,3	h.	1,7	106,0	— 0,3

Trennung von Kalium.

Zu diesen Versuchen wurden viermal umkrystallisierte Kaliumsalze (KNO_3 oder K_2SO_4) verwendet. Das Chlor-Ion wurde als 2 n-Salzsäure zugesetzt, wobei das Volumen der zur Auflösung der Analyse bestimmten Salpetersäure um die äquivalente Menge verkleinert wurde.

Das Kalium wird aus allen kalten Lösungen sehr leicht von dem $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissen, auch dann, wenn kein Chlorid oder Sulfat zugegen ist. In heißen Lösungen stört das Chlor-Ion nicht, das Sulfat-Ion verursacht aber das Mitreißen, wahrscheinlich als Doppelsalz

$$3\,K_2SO_4 \,.\, Bi_2(SO_4)_3,$$

das von H. Behrens[1]) als mikrochemische Krystallfällung von Kalium

[1]) a. a. O. S. 29.

empfohlen worden ist. Das Mitreißen wird unbedeutend, wenn die Konzentrationen von Sulfat- und auch von Kalium-Ion 1 *mg/ccm* nicht übersteigt, und die Fällung der Phosphorsäure in heißer, verdünnter 0,5 n-Salpetersäure bewirkt wird.

Die quantitative Bestimmung des Kaliums geschah nach der Trennung von Phosphorsäure in derselben Weise wie beim Natrium. Die Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt. Auch bei Gegenwart von Kalium fallen die Resultate um etwa 0,5 *mg* zu hoch aus, was auf dieselbe Fehlerquelle wie bei Natrium zurückzuführen ist.

Tabelle V.

Nr.	Zusammensetzung der Analysenlösung: Volumen und Konzentration der Salpetersäure während der Hauptfällung $\frac{ccm}{n}$	P_2O_5 *mg*	Cl' oder SO_4'' *mg*	K' *mg*	Hauptfällung kalt oder heiß	Menge des zugefügten Wismutylnitrats *g*	Gefunden K'	$\pm \Delta$
12	$\frac{100}{0,5\ n}$	270	Cl':142	145,8	h.	2,8	146,1	+ 0,3
13	„	270	Cl':107	103,8	h.	2,5	104,7	+ 0,9
14	„	270	SO_4'':96	106,9	h.	2,2	106,9	+ 0,0
15	„	162	SO_4'':77	55,7	h.	1,7	56,0	+ 0,3
16	„	270	SO_4'':96	25,3	h.	2,2	25,9	+ 0,6
17	„	270	Cl':107	100,9	h.	2,5	101,4	+ 0,5

Trennung der Phosphorsäure von Lithium.

Die Versuche zur Trennung von Lithium wurden in einem anderen Arbeitsgange, und zwar nach allen anderen Kationen, ausgeführt. Dabei konnten besondere Maßnahmen getroffen werden, um den bei Natrium und Kalium beobachteten Fehlerquellen zu entgehen. Die Verdampfung der Lösungen geschah in einem geschlossenen, etwa 300 *ccm* fassenden Kolben, den ein filtrierter Luftstrom durchstrich. Die Beimengungen des Fällungsreagenses wurden in zwei Blindversuchen bestimmt: Der mit H_2S und NH_4OH nicht fällbare Rückstand, in Li umgerechnet, war 0,25 *mg* Li je 1 *g* des zugesetzten Wismutylnitrats. Dementsprechend sind die ermittelten Werte für Li in Tabelle VI (S. 16) proportional dem Gewicht des verbrauchten Wismutylnitrats vermindert.

Die Versuche wurden mit einem umkrystallisierten Lithiumcarbonat angestellt. Das käufliche, staubartige Lithiumcarbonat wurde unter Einleiten von CO_2 in der Kälte als Bicarbonat aufgelöst und die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbad langsam zersetzt. Das auf diese Weise um-

krystallisierte Lithiumcarbonat ist grobkörnig und zeigt glänzende Krystallflächen; es ist nicht hygroskopisch und kann in einer gewöhnlichen Pulverflasche aufbewahrt werden. Beim Trocknen bei 100° ist eine Verminderung des Gewichtes nur um wenige hundertstel Prozent zu beobachten. Die Reinheit des Präparates wurde durch Umwandlung in Sulfat kontrolliert.

1. 482,0 *mg* Li_2CO_3 — 716,4 *mg* Li_2SO_4: 99,92%;
2. 566,0 *mg* Li_2CO_3 — 841,7 *mg* Li_2SO_4: 99,99%.

Die eingewogene Lösung, die 100—120 *mg* Li enthielt, wurde mit Salpetersäure ungefähr neutralisiert, auf dem Wasserbad abgedampft, der Rückstand mit $(NH_4)_2HPO_4$ und NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ vermischt und schließlich alles in 10 *ccm* 5 n-HNO_3 aufgelöst. Die Kontrolle, ob das Lithium nicht von dem $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissen wird, wurde nach der Trennung von der Phosphorsäure durch quantitative Bestimmung des Lithiums bewirkt. Zu diesem Zweck wurde das Filtrat nach der Abscheidung des Bi-Überschusses mit H_2S in einem geschlossenen Kolben in filtriertem Luftstrom bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in

Tabelle VI.

Nr.	Zusammensetzung der Analysenlösung: Volumen und Konzentration der Salpetersäure während der Hauptfällung *ccm* / n	P_2O_5 *mg*	Cl′ oder SO_4'' *mg*	$Li^{\cdot}$ *mg*	Hauptfällung kalt oder heiß	Menge des zugefügten Wismutylnitrats *g*	Gefunden $Li^{\cdot}$: aus dem gewogenen Rückstand *mg*	Korrektur *mg*	korrigierter Wert *mg*	± Δ
1	10 / 5 n	100	—	107,24	h.	1,0	107,08	— 0,25	106,83	— 0,41
2	,,	101	—	105,60	k.	1,0	105,86	— 0,25	105,61	+ 0,01
3	,,	100	Cl′: 107	121,93	h.	2,0	121,50	— 0,50	121,00	— 0,93
4	,,	100	SO_4'': 105	118,98	h.	1,7	118,44	— 0,43	118,01	— 0,97
5	,,	100	Cl′: 105	121,48	k.	2,0	121,60	— 0,50	121,10	— 0,38
6	,,	102	SO_4'': 105	123,39	k.	1,7	123,20	— 0,43	122,77	— 0,62
7	100 / 0,5 n	101	Cl′: 105	113,02	h.	2,0	113,37	— 0,50	112,87	— 0,15
8	,,	102	SO_4'': 105	117,23	h.	1,8	117,60	— 0,45	117,15	— 0,08
9	,,	103	Cl′: 107	115,14	k.	2,0	115,61	— 0,50	115,11	— 0,03
10	,,	103	SO_4'': 105	114,52	k.	1,7	114,50	— 0,43	114,07	— 0,45
11	,,	100	Cl′: 105	125,87	h.	2,0	126,45	— 0,50	125,95	+ 0,08
12	,,	100	Cl′: 105	102,91	h.	2,0	103,16	— 0,50	102,66	— 0,25
13	,,	100	SO_4'': 105	120,09	h.	1,7	120,47	— 0,43	120,04	— 0,05
14	,,	100	SO_4'': 105	123,57	h.	1,7	123,65	— 0,43	123,22	— 0,35

wenig Wasser aufgelöst, die Lösung mit NH_4OH alkalisch gemacht, durch ein winziges Filter in einen gewogenen Quarztiegel filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach dem Verdampfen des Wassers und Abrauchen des H_2SO_4-Überschusses und der NH_4-Salze wurde der Rückstand geglüht und gewogen.

Aus den in Tabelle VI (S. 16) zusammengestellten Zahlen ist ersichtlich, daß die Trennung der Phosphorsäure von Lithium in verdünnter Salpetersäure bessere Werte ergibt als in konzentrierter. Im ganzen verhält sich Lithium ebenso wie Natrium und Kalium, nur mit dem Unterschied, daß das Mitreißen bei Lithium von kleinerem Ausmaß ist.

Trennung der Phosphorsäure von den Erdalkalien.

Allgemeine Bemerkungen.

Die Erdalkalien Ca, Sr und Ba werden immer von dem $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissen, wahrscheinlich deshalb, weil ihre sekundären Phosphate $M^{II}HPO_4$ in Wasser fast unlöslich sind. Um das Mitreißen zu kontrollieren, wurde der $BiPO_4$-Niederschlag in verdünnter Salzsäure aufgelöst, das Wismut mit H_2S ausgefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig sehr verdünnter Salzsäure ausgelaugt und die Lösung wieder mit H_2S gesättigt, um alle Spuren von Bi zu entfernen. In diesem zweiten Filtrat wurden nach dem Neutralisieren der Säure das Calcium als Oxalat, das Strontium und Barium als Sulfat quantitativ bestimmt.

Umgekehrt wie bei den Alkalien, ist die mitgerissene Menge an Erdalkalien bei der Trennung von der Phosphorsäure in verdünnter Salpetersäure größer als in konzentrierter, übersteigt aber nicht 1%, wenn die Einwage auf 100 *mg* des Kations in 100 *ccm* des Endvolumens beschränkt wird. Die Anwesenheit von Chlor-Ion beeinflußt die Trennung nicht. Das Mitreißen wird unbedeutend, wenn die Hauptfällung in heißer, etwa 5 n-Salpetersäure bewirkt wird und die Menge des Kations 70 *mg* in 100 *ccm* der verdünnten Analysenlösung (oder 100 *mg* in 150 *ccm*) nicht übersteigt. Der Verfasser benutzte eine Säure, die aus 1 Teil HNO_3 (D 1,4) und 2 Teilen Wasser bestand, deren Konzentration ungefähr 4,8 n war. Das Volumen der Analysenlösung während der Zugabe von $BiONO_3$ war 15 *ccm*, wobei dann allmählich mit Wasser auf 150 *ccm* verdünnt wurde.

Trennung von Calcium.

Zu Trennungsversuchen wurden verschiedene Präparate verwendet: Erstens eine konz. Lösung von viermal umkrystallisiertem Calciumchlorid ($CaCl_2 . 2 H_2O$), zweitens ein Calciumhydrogenphosphat ($CaHPO_4 . 2H_2O$) von Kahlbaum „für analytische Zwecke" und drittens ein vom Verfasser hergestelltes Calciumcarbonat. Alle Salze waren vorher sorgfältig analysiert worden. Die $CaCl_2$-Lösung wurde einpipettiert und dann bis auf 1 *mg* genau abgewogen.

Die Einwage enthielt etwa 100 *mg* Ca in 100 *ccm* der verdünnten Analysenlösung. Die Hauptfällung geschah in 15 *ccm* 4,8 n-Salpetersäure [5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) +10 *ccm* Wasser]. Unter diesen Umständen geht das zugesetzte Wismutylnitrat fast vollständig in Lösung, und die Krystallisation von $BiPO_4$ kommt bei der Verdünnung der Analysenprobe mit Wasser bis auf 150 *ccm* allmählich zustande. Die Anwesenheit von Chlor-Ion und die Temperatur beeinflussen die Trennung nicht.

Die quantitative Bestimmung des Calciums nach der Trennung von der Phosphorsäure geschah nach der Vorschrift von L. W. Winkler[1]): Das Filtrat wurde nach Entfernung von Bi_2S_3 bis auf 70 *ccm* eingeengt, mit Ammoniak neutralisiert (Methylorange), filtriert, mit Wasser bis auf 100 *ccm* aufgefüllt und mit 10 *ccm* n-Essigsäure angesäuert, dann bis zum Kochen erhitzt und mit 20 *ccm* einer 2,5%igen Ammoniumoxalatlösung gefällt; der Niederschlag wurde nach 24 Stdn. in einem gewogenen Gooch-tiegel mit 50 *ccm* kalten Wassers gewaschen, bei 100° C getrocknet und als Oxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$) gewogen. Die ermittelten und vorschriftmäßig[1]) korrigierten Zahlen sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Nr.	Zusammensetzung der Analysenlösung: Volumen und Normalität der Salpetersäure während der Hauptfällung *ccm* / n	Verwendete Präparate Art des Zusatzes *mg*	P_2O_5 *mg*	Cl′ *mg*	Hauptfällung kalt oder heiß	Menge des zugefügten Wismutylnitrats *g*	Ca: gefunden *mg*	Ca: berechnet *mg*	±Δ
12	15 / 4,8 n	$\frac{CaCl_2\text{-Lösung}^*}{5203}$	110	180	h.	2,7	97,7	97,4	+0,3
13	,,	$\frac{CaCl_2\text{-Lösung}^*}{5187}$	110	180	k.	2,7	97,3	97,1	+0,2
14	,,	$\frac{CaCl_2\text{-Lösung}^*}{5214}$	110	180	h.	2,7	98,0	97,6	+0,4
15	,,	$\frac{CaCl_2\text{-Lösung}^*}{5209}$	110	180	k.	2,7	97,8	97,5	+0,4
16	,,	$\frac{CaCO_3}{249,8}$	120	107	h.	2,2	100,3	100,0	+0,3
17	,,	$\frac{CaCO_3}{254,2}$	120	107	k.	2,2	102,2	101,8	+0,4
18	,,	$\frac{CaHPO_4 . 2\,H_2O^{**}}{308,2}$	130	—	k.	1,5	71,7	71,6	+0,1
19	,,	$\frac{CaHPO_4 . 2\,H_2O^{**}}{306,3}$	130	—	k.	1,5	71,2	71,7	+0,1

* 1,000 *g* enthielt 18,72 *mg* Ca. ** Das Präparat enthielt 23,22 % Ca.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, I, 187 (1918); vgl. diese Ztschrft. **79**, 406 (1930).

Es ist auffällig, daß alle Resultate, unabhängig davon, welches Präparat zur Verwendung kam, um 0,1—0,4 *mg* zu hoch ausgefallen sind. Zwei Blindversuche, die mit allen Reagenzien, aber ohne Ca ausgeführt wurden, ergaben 0,2 und 0,4 *mg* Ca. Da die beobachteten Abweichungen über die zulässigen Fehlergrenzen nicht hinausgingen, wurde nach der Fehlerquelle nicht eingehender nachgeforscht.

Trennung von Strontium.

Zur Verwendung kam ein viermal umkrystallisiertes $Sr(NO_3)_2$-Präparat, das bei 200° C getrocknet und dann analysiert worden war. Um die mitgerissene Menge zu bestimmen, wurde der $BiPO_4$-Niederschlag ebenso wie beim Calcium bearbeitet, und das Strontium wurde mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Wenn die Einwage bis auf 1 *mg* Sr/*ccm* der verdünnten Analysenlösung ansteigt und die Fällung der Phosphorsäure in verdünnter 0,5 n-Salpetersäure bewirkt wird, so gehen etwa 0,5% Sr in den $BiPO_4$-Niederschlag. Das Mitreißen wird unbedeutend, wenn die Hauptfällung in konzentrierter, etwa 4—5 n-Salpetersäure stattfindet und die Einwage 0,7 *mg* Sr/*ccm* des Endvolumens nicht übersteigt. Die Anwesenheit von Chlor-Ion und die Temperatur beeinflussen die Trennung nicht. Der Verfasser löste die etwa 100 *mg* Sr enthaltende Einwage in 15 *ccm* 4,8 n-Salpetersäure [5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) + 10 *ccm* Wasser] und verdünnte die Lösung nach der Zugabe von $BiONO_3$ bis auf 150 *ccm*.

Nach der Trennung von der Phosphorsäure wurde das Strontium folgendermaßen quantitativ bestimmt: Das Filtrat wurde, nach der Abscheidung des Bi-Überschusses mit H_2S, bis auf 100 *ccm* eingeengt, dann nochmals filtriert, um den ausgeschiedenen Schwefel zu entfernen, und weiter bis zur Trockne eingedampft, um die freie Salpetersäure zu verjagen; der Rückstand wurde in 50 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung mit

Tabelle VIII.

Nr.	Zusammensetzung der Analysenlösung: Volumen und Normalität der Salpetersäure während der Hauptfällung $\frac{ccm}{n}$	$Sr(NO_3)_3$ mg	P_2O_5 mg	Cl' mg	Hauptfällung kalt oder heiß	Menge des zugefügten Wismutylnitrats g	Sr gefunden mg	Sr berechnet mg	$\pm \Delta$
7	$\frac{15}{4,8\ n}$	250,5	10	107	k.	2,2	103,3	103,7	— 0,4
8	„	248,1	110	107	k.	2,2	102,6	102,7	— 0,1
9	„	252,4	110	107	h.	2,2	104,5	104,5	0,0
10	„	252,1	110	107	h.	2,2	104,7	104,4	+ 0,3
11	„	252,0	107	107	h.	2,2	104,6	104,3	+ 0,3
12	„	249,5	107	107	h.	1,9	103,2	103,3	— 0,1

10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und 60 *ccm* Alkohol gefällt, der Niederschlag nach 24 Stdn. mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Alkohol gewaschen, getrocknet und geglüht. Die Zahlen sind in Tabelle VIII (S. 19) zusammengestellt.

Trennung von Barium.

Die Trennungsversuche wurden mit zweimal umkrystallisiertem Bariumchlorid ($BaCl_2 . 2 H_2O$) angestellt. Die mitgerissene Menge im $BiPO_4$-Niederschlag wurde durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Fällen des Wismuts mit H_2S und Verdampfen des Filtrates bis zur Trockne bestimmt. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gekocht und das ausgeschiedene Bariumsulfat gesammelt, geglüht und gewogen.

Ebenso wie bei Ca und Sr, ist die mitgerissene Menge bei Ba größer und kann bis 0,2% ansteigen, wenn die Einwage 1 *mg* Ba/*ccm* der verdünnten Analysenlösung beträgt und die Trennung in kalter und verdünnter Salpetersäure stattfindet. Die Gegenwart von Chlor-Ion beeinflußt die Trennung nicht. Das Mitreißen wird unbedeutend, wenn die Einwage 0,7 *mg* Ba/*ccm* des Endvolumens nicht übersteigt und die Hauptfällung der Phosphorsäure in heißer, etwa 4—5 n-Salpetersäure bewirkt wird. Der Verfasser löste die etwa 100 *mg* Ba enthaltende Einwage in 15 *ccm* 4,8 n-Salpetersäure [5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) + 10 *ccm* Wasser], erhitzte die Lösung auf dem Wasserbad und verdünnte die Analysenlösung nach der Zugabe von $BiONO_3$ mit heißem Wasser bis auf 150 *ccm*.

Tabelle IX.

Nr.	Zusammensetzung der Analysenlösung: Volumen und Normalität der Salpetersäure während der Hauptfällung $\frac{ccm}{n}$	$Ba(NO_3)_2$ *mg*	P_2O_5 *mg*	Hauptfällung kalt oder heiß	Menge des zugefügten Wismutylnitrats *g*	Ba: gefunden *mg*	Ba: berechnet *mg*	$\pm \Delta$
10	$\frac{15}{4,8\,n}$	447,4	118	h.	1,5	235,2	235,1	+ 0,1
11	„	349,4	118	h.	1,5	184,0	183,6	+ 0,4
12	„	247,2	118	h.	1,5	129,9	129,9	0,0
13	„	147,0	118	h.	1,5	77,3	77,3	0,0
14	„	373,4	118	h.	1,5	196,5	196,2	+ 0,3
15	„	66,9	118	h.	1,5	35,1	35,2	— 0,1
16	„	507,5	250	h.	2,0	266,5	266,7	— 0,2
17	„	25,6	570	h.	3,5	13,6	13,5	+ 0,1

Zu den quantitativen Bestimmungen wurde ein viermal umkrystallisiertes und bei 200° C getrocknetes Ba $(NO_3)_2$-Präparat verwendet. Die

Bestimmung wurde nach L. W. Winkler ausgeführt; die erhaltenen Werte wurden vorschriftmäßig[1]) mit 0,999 multipliziert. Die Zahlen sind in Tabelle IX (S. 20) zusammengestellt.

Von den Erdalkalien wird Ca am meisten und Ba am wenigsten von dem $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissen; daher kann das Barium-Ion in größerer Konzentration, sogar bis 2 *mg/ccm* (wie aus der Tabelle IX ersichtlich ist) in der Analysenlösung zugegen sein; die mitgerissene Menge geht über die gewohnten Fehlergrenzen nicht hinaus.

Zusammenfassung.

Es wurde die Fällung der Phosphorsäure mit basischem Wismutnitrat in salpetersaurer Lösung und ihre Trennung von den Kationen $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ untersucht.

Die Löslichkeit von $BiPO_4$ in verdünnter Salpetersäure übersteigt weit die bei quantitativen Fällungsreaktionen gewohnten Grenzen. Dennoch ist es möglich, durch einen ausreichenden Überschuß an Wismutlösung (0,5 *g* $BiONO_3$ in 100 *ccm* 0,5 n-HNO_3) die Löslichkeit so weit zu erniedrigen, daß eine quantitative Fällung des Phosphat-Ions zwecks Bestimmung in der Analyse anwesender Kationen bewirkt werden kann. Die störenden Anionen Cl' und SO_4'' können, wenn sie in kleiner Menge (zusammen bis 100 *mg* in der Analysenlösung) zugegen sind, als basische Salze BiOCl und $Bi_2O(OH)_2SO_4$ mitgefällt werden.

Da übersättigte $BiPO_4$-Lösungen sehr langsam auskrystallisieren, muß die Fällung in zwei Abschnitten vorgenommen werden. Während der Hauptfällung wird das Reagens $BiONO_3$, dessen Menge ungefähr berechnet (siehe S. 9/10) und eingewogen ist, in kleinen Anteilen in die Analysenlösung eingetragen; danach verdünnt man, wenn nötig, mit Wasser so weit, daß eine in bezug auf HNO_3 0,5 n-Lösung entsteht. Die Nachfällung geschieht dann in der Weise, daß die Analysenlösung samt Niederschlag 6—8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt oder 1—2 Stdn. geschüttelt wird. Auf diese Weise kann das Phosphat-Ion so weit ausgefällt werden, daß nicht mehr als 0,2 *mg* PO_4-Ion in 100 *ccm* Lösung zurückbleiben.

Kleine Mengen von H_3PO_4 (weniger als 20 *mg*/100 *ccm*) gelangen, in Übereinstimmung mit der Krystallisationstheorie von W. M. Fischer[2]), nicht zur Abscheidung oder werden sehr langsam abgeschieden. Eine vollständige Ausfällung kleiner Mengen von H_3PO_4 kann nur dann stattfinden, wenn der Analysenlösung nach Zugabe des Reagenses noch H_3PO_4 (etwa 20 *mg*) oder frischgefälltes Wismutphosphat zugefügt wird.

---

[1]) L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, I, 301 (1917); vgl. diese Ztschrft. **57**, 326 (1918). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **145**, 317 (1925).

Kationen, deren Hydroxyde starke Basen sind, werden in der Regel in kleiner Menge von dem $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissen. Chlor-Ion beeinträchtigt die Trennung nicht, Sulfat-Ion dagegen fördert das Mitreißen von Alkalien.

Bei der Trennung von Phosphorsäure verhalten sich Alkalien anders als Erdalkalien und für jede Ionenart müssen besondere Maßnahmen getroffen werden.

Von den Alkalien wird am meisten Kalium (mit größerem Atomgewicht), am wenigsten Lithium mitgerissen. Das Mitreißen wird unbedeutend, wenn die Hauptfällung in heißer verdünnter, etwa 0,5 n-Salpetersäure bewirkt wird, und die Menge der Alkalien 100 *mg* in 100 *ccm* nicht übersteigt. Die Menge von Sulfat-Ion muß auf höchstens 100 *mg* in der Analyse beschränkt werden.

Von den Erdalkalien wird am meisten Calcium (mit niedrigerem Atomgewicht), am wenigsten Barium mitgerissen. Das Mitreißen wird unbedeutend, wenn die Hauptfällung in konzentrierter, etwa 4—5 n-Salpetersäure bewirkt wird, und die Menge der Erdalkalien 0,7 *mg/ccm* der bis auf 0,5 n-Salpetersäure verdünnten Analysenlösung nicht übersteigt.

Sind beide Ionenarten — Alkalien und Erdalkalien — zugegen, so kann die Trennung von Phosphorsäure, da SO_4'' abwesend ist, in heißer konz. Salpetersäure stattfinden.

Zum Auswaschen des $BiPO_4$-Niederschlages benutze man eine Waschflüssigkeit, die in 400 *ccm* Wasser 1 *g* $BiONO_3$ und 5 *ccm* HNO_3 (D 1,4) enthält. Zum Auswaschen sind höchstens 50 *ccm* erforderlich.

Die Entfernung des Bi-Überschusses aus der Analyse geschieht durch Sättigung der Lösung mit H_2S-Gas bei Zimmertemperatur. Nach 4 Stdn. oder am nächsten Tage wird der grobflockige Bi_2S_3-Niederschlag abfiltriert und mit etwa 50 *ccm* H_2S-haltigem Wasser gewaschen. Die Bestimmung der Kationen im Filtrat geschieht dann auf die übliche Weise.

Werden die Alkalien aus dem Gewicht des Rückstandes nach dem Verdampfen der Lösung bestimmt, so erhält man um 0,5—1,0 *mg* zu hohe Zahlen (wenn SO_4'' abwesend ist!). Zu genaueren Zahlen gelangt man durch eine Korrektur, die aus Blindversuchen mit allen Reagenzien, aber ohne Alkalien bestimmt wird.

Über die Verwendung des gläsernen Fluorescenz-Standards bei der Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1).

Von

Gábor Vastagh und Ferenc Szeghö.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königlich-Ungarischen Staatlichen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 13. Juli 1942.]

Es dürfte heute als allgemein anerkannt gelten, daß die Thiochrommethode von allen zur Bestimmung des Aneurins vorgeschlagenen chemischen Methoden die am meisten spezifische ist; diese Spezifität hat naturgemäß bei Bestimmungen in biologischen Substanzen (Exkreten, Blut, Nahrungsmitteln) besondere Bedeutung. Sowohl vom Standpunkt der Bequemlichkeit als auch von dem der Genauigkeit sind jene Verfahren hervorzuheben, bei denen die Messung der Fluorescenz im Stufenphotometer vorgenommen werden kann. Das Prinzip dieses Meßverfahrens besteht darin, daß die Fluorescenz der in einem Lichtstrahl gelegenen Untersuchungsflüssigkeit mit der Fluorescenz der im anderen Lichtstrahl befindlichen Standardflüssigkeit verglichen bzw. durch Verstellen der Meßtrommeln auf Fluorescenzgleichheit gemessen wird.

Ein Nachteil des Thiochromverfahrens ist, daß man immer einer Vergleichslösung bedarf, deren Herstellung aus reinem Vitamin B_1 durch Einwägen, Lösen, Verdünnen usw. umständlich ist, besonders, wenn man nur ab und zu einige Bestimmungen auszuführen hat. Fertige Aneurin- bzw. Thiochromlösungen sollte man nicht länger als 4—5 Tage gebrauchen. Die Verwendung von anderen fluorescierenden Lösungen als Vergleichsstandard (Chinin) ist unseres Erachtens entschieden abzulehnen. Es bedeutete also entschieden einen Fortschritt, als K. Ritsert[1]) berichtete, daß die Firma Carl Zeiss, Jena, einen gläsernen Fluorescenzstandard herausgebracht hätte. Mit Hilfe dieses Standards ließen sich nun die Fluorescenzmessungen am Stupho, ähnlich den colorimetrischen Messungen, nur mit der zu prüfenden Lösung, ohne Standardlösung ausführen. Die Intensität der Flurescenz des Glasstandards soll mit der einer Lösung von etwa 50 γ Thiochrom in 100 *ccm* Isobutylalkohol übereinstimmen[2]).

Sonderbarerweise wurde es seither um diesen Standard still, wenigstens konnten wir keine Veröffentlichung finden, in der er angewendet worden wäre. Dies ist um so verwunderlicher, als ja der Gebrauch dieses Standards entschieden eine große Bequemlichkeit bedeuten würde. Wir versuchten den Standard bei der Bestimmung von Vitamin B_1 zu verwenden, und zwar in ähnlicher Weise wie der eine von uns das Aneurin

[1]) Klin. Wochenschrft. **19**, 446 (1940. — [2]) Privatmitteilung der Firma Carl Zeiss, Jena.

seinerzeit ohne Glasstandard bestimmt hat[1]). Bald stellte sich jedoch heraus, daß dies nicht so einfach möglich ist, und es mußte die ganze Frage der Oxydation, des Ausschüttelns usw. aufgerollt werden.

Viele unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführte Versuche zeigten, daß ein ähnlich den Prinzipien der sogenannten Absolutcolorimetrie auf linearen Zusammenhängen begründetes Meßverfahren mit diesem Glasstandard nicht möglich ist. Die Behandlung dieser Fragen ist dadurch erschwert, daß es an einer grundlegenden Darstellung fehlt, die die Prinzipien der Fluorescenzmessung, besonders die rechnerischen Grundlagen, behandeln würde. Die „Anleitung zum Gebrauch des Pulfrich-Photometers zu Fluorescenzmessungen" der Firma Carl Zeiss läßt die schwarzen Zahlen der Meßtrommel ablesen und in Rechnung stellen; das sind die sogenannten Durchlässigkeitswerte. Richtig genommen kann man aber bei einer Fluorescenzmessung weder von Durchlässigkeit noch von Extinktion reden. Es wird ja nicht der hindurchgelassene Anteil eines einfallenden Lichtstrahles gemessen, sondern das durch das unsichtbare Licht in der Lösung erregte, sichtbare (Fluorescenz-) Licht; dieses kann jedoch selbst noch von der Lösung im hinteren Teil der Küvette zum Teil wieder absorbiert werden. Gerade deswegen kann ja auch nicht von der Befolgung oder Nichtbefolgung des Lambert-Beerschen Gesetzes die Rede sein. Wenn wir im folgenden Extinktion sagen, so bedeutet das die roten Zahlen der Meßtrommeln des Photometers. Es soll auch noch gezeigt werden, daß das Rechnen mit den „Durchlässigkeitswerten", wenigstens im Falle des Thiochroms, nur innerhalb ganz enger Grenzen gestattet ist.

Es kann vorweg gesagt werden, daß der Zusammenhang zwischen der eingemessenen Aneurinmenge und der auf den Glasstandard bezogenen Fluorescenzintensität nicht linear ist. Dies kann seine Ursache in drei verschiedenen Umständen haben:

1. Die Umwandlung des Aneurins in Thiochrom braucht nicht stöchiometrisch zu erfolgen, bzw. es wird von gegebenenfalls doch stöchiometrisch umgewandeltem Aneurin ein wechselnder Anteil vom EisenIII-cyanidüberschuß zerstört.

2. Der Verteilungskoeffizient zwischen der wäßrigen Lösung und dem Lösungsmittel kann so ungünstig sein, daß eine quantitative Ausschüttelung des Thiochroms praktisch nicht möglich ist.

3. Es kann möglich sein, daß aus optischen Ursachen die Fluorescenzintensität der anwesenden Menge Thiochrom nicht linear entspricht.

Diese drei Möglichkeiten können auch nebeneinander bestehen und sich überlagern.

---

[1]) G. Vastagh, Pharm. Zentralhalle 81, 109 (1940).

Erst im Besitz eines unveränderlichen Fluorescenzstandards kann man an die Lösung der oben aufgeworfenen Frage herangehen. Ein aus Aneurin bereiteter Thiochromstandard kann, ganz abgesehen von den durch die kleinen Mengen bedingten Wäge- oder Verdünnungsfehlern, wiederum auch einen linearen Zusammenhang vortäuschen, wo ein solcher gar nicht besteht, indem er selber den obigen drei Fehlermöglichkeiten, und zwar in derselben Größenordnung, unterworfen ist.

Um die Lösung dieser Fragen zu ermöglichen, mußte zuerst das bei der Bestimmung erzielte Endprodukt, das Thiochrom, zur Verfügung stehen. Wir stellten dieses her, indem wir 2 *g* Aneurin-Chlorhydrat in alkalischem Medium mit EisenIII-cyanid oxydierten, diese Lösung sehr oft mit Isobutylalkohol ausschüttelten, wobei dem Butylalkohol das Thiochrom jeweils durch 0,05 n-Salzsäure entzogen wurde. Die Lösung dampften wir im Vakuum zur Trockne, nahmen mit konz. Kalilauge auf und schüttelten diese mit Chloroform oft aus. Das durch Na_2SO_4 getrocknete Chloroform wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft und im Eisschrank einige Tage der Ruhe überlassen. Das Thiochrom schied sich krystallinisch aus. Mit diesem wurden die orientierenden Versuche ausgeführt.

Es wurde eine annähernd 24 γ Thiochrom in 100 *ccm* enthaltende isobutylalkoholische Lösung hergestellt und die scheinbare Extinktion dieser Lösung sowie deren Verdünnungen mit Isobutylalkohol gegenüber der gläsernen Fluorescenzscheibe festgestellt. Bei der Stellung 0,300 der Trommel im Strahlengang der Lösung ergab sich die Stellung (Extinktion) der Trommel des Standards:

Unverdünnte Lösung	0,152
Zu ¾ verdünnte Lösung . .	0,275
Zu ½ „ „ . .	0,438
Zu ¼ „ „ .	0,571.

Eine andere Verdünnungsreihe ergab ganz ähnliche Extinktionen. Setzt man diese Werte als Punkte in einem Koordinatensystem auf, so ergibt sich eine vollkommene Gerade. Mit anderen Worten: Der nicht lineare Zusammenhang zwischen einer eingewogenen und oxydierten Aneurinmenge und deren Extinktion ist, wenigstens im Bereich der üblichen Konzentrationen, nicht auf optische Ursachen zurückzuführen.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Umwandlung des Aneurins in Thiochrom nicht stöchiometrisch erfolgt, bzw. ob eine etwaige Abweichung nicht linear ist, konnte nur indirekt vorgegangen werden. Es wurde die Menge des zur Oxydation verwendeten EisenIII-cyanids innerhalb gewisser Grenzen variiert, doch waren die erhaltenen Extinktionswerte innerhalb der Versuchsfehler identisch. Allerdings konnte die früher[1])

[1]) G. Vastagh, a. a. O.

angegebene Menge nicht wesentlich überschritten werden, da sich dann die Fluorescenzintensitäten schon verminderten. Ein Heruntergehen von 5 *ccm* EisenII-cyanidlösung auf 4 *ccm* ergab auch keine Erhöhung der Intensität. Zwingend ist dieser Beweis allerdings nicht, doch konnte aus dem sogleich zu behandelnden Grunde eine bessere Beweisführung nicht gefunden werden.

Nachdem so Punkt 1 und Punkt 3 der möglichen Ursachen der Abweichungen ausgeschieden sind, bleibt der Punkt 2 noch zu behandeln. Und dies ist, wenn vielleicht auch nicht die einzige, doch die gewichtigste Ursache. Der Verteilungskoeffizient des Thiochroms zwischen der wäßrig-alkalischen Lösung und dem Isobutylalkohol ist so ungünstig, daß eine quantitative Ausschüttelung nur äußerst langwierig durchführbar ist. Und wenn sie erfolgte, dann ist die isobutylalkoholische Lösung schon so weit verdünnt, daß ein Ablesen bei den niedrigeren Konzentrationen sehr unsicher wird, d. h. die Kurve wird allzu sehr verflacht.

Unsere Versuche, ein geeigneteres Lösungsmittel zu finden, schlugen fehl; wenn wir auch nicht sagen wollen, daß wir Lösungsmittel mit besserem Verteilungskoeffizienten nicht zur Hand gehabt haben, so dürfte dann eben die Fluorescenz in diesem Lösungsmittel nur schwach gewesen sein. Die einzige Verbesserung des Ausschüttelns besteht darin, daß man die wäßrige Phase mit Kochsalz sättigt; dies ergibt je nach der Menge eine Steigerung der Fluorescenzintensität um etwa 20—30%.

Doch nicht nur dieser Umstand bedingt die Unstimmigkeiten. Bei weiterem Studium ergab sich die überraschende Tatsache, daß sowohl Filtrierpapier als auch Watte, die beide noch in der bereits angeführten Arbeit[1]) verwendet wurden, an Isobutylalkohol irgendeine fluorescierende Substanz abgeben; beide müssen also bei der Bestimmung (natürlich erst von dem Hinzugeben des Isobutylalkohols an) vermieden werden.

Endlich zeigte es sich, daß auch der Isobutylalkohol selbst eine nicht zu vernachlässigende Eigenfluorescenz besitzt, obschon ja der Isobutylalkohol heute ein Produkt der synthetischen Großindustrie ist. (Der verwendete Isobutylalkohol stammte von einer erstklassigen deutschen Firma.) Diese Fluorescenz konnte weder durch Laugenbehandlung, noch durch Destillation oder Behandlung mit Aktivkohle entfernt werden. Ob diese Fluorescenz dem Isobutylalkohol-Molekül selbst zukommt oder aber durch eine Verunreinigung verursacht wird, konnten wir nicht entscheiden. Die Eigenfluorescenz des Isobutylalkohols nimmt bei Berührung mit einer alkalischen EisenIII-cyanidlösung (Ausschütteln von Blindproben) zu.

Was ergibt sich aus alledem für die Verwendung des Glasstandards? Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, müssen die Oxydation und die Ausschüttelung immer unter genau festgesetzten Bedingungen (be-

[1]) G. Vastagh, a. a. O.

sonders hinsichtlich des Volumens der Lösung) erfolgen. Wir führen die Bestimmung auf folgende Art aus: Die in einem Schütteltrichter von etwa 150 *ccm* befindliche Lösung kann 0,5—6 γ Aneurin-Chlorhydrat enthalten, das Volumen sei 10 (9,5—10,5) *ccm*. Man gibt 6,5 *g* fein gemahlenes Kochsalz hinzu, sodann 5 *ccm* 1%ige KaliumeisenIII-cyanidlösung, vermischt durch Umschwenken, gibt sodann 10 *ccm* 10%ige Natronlauge hinzu und vermischt wieder [Reihenfolge der Hinzugabe ist einzuhalten[1])]. Nun wartet man genau 2 Min., gibt dann 20 *ccm* Isobutylalkohol hinzu und schüttelt damit 1 Min. lang kräftig. Nachdem sich die Schichten getrennt haben, gießt man die butylalkoholische Phase in ein Meßkölbchen von 25 *ccm* und wiederholt die Ausschüttelung mit 5—6 *ccm* Isobutylalkohol; mit diesem wird dann das Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt. Es empfiehlt sich, kleine Stehkölbchen herstellen zu lassen mit einer Marke am Hals bei 25 *ccm*. Ihre Reinigung ist bedeutend leichter und die geringere Genauigkeit des Inhalts bedeutet bei der erzielbaren Genauigkeit des Verfahrens keinen Fehler. Um die leicht opalescierende Flüssigkeit auszutrocknen, gibt man nun 1 *g* Natriumsulfat siccum in den Kolben und läßt diesen, gut verkorkt, über Nacht im Dunkeln stehen. (Die isobutylalkoholische Thiochromlösung hält sich nach unserer Erfahrung im Dunkeln einige Tage unverändert.) Tags darauf ist die Lösung vollkommen klar; ihr Volumen ermöglicht es, nicht nur die zum Messen bestimmte Menge, sondern auch die zum Ausspülen der Küvette von der vorherigen Messung nötige Menge bequem vom erstarrten Natriumsulfat abzugießen.

Wurde das Aneurin vorher an Frankonit adsorbiert (siehe G. Vastagh a. a. O.), so wird die eingewogene Menge Adsorbat mit 10 *ccm* Wasser in den Schütteltrichter gespült und nach Zugabe der EisenIII-cyanidlösung kräftig umgeschüttelt, um das Pulver zu dispergieren; auch während der Oxydation wird es andauernd geschüttelt. Manchmal verursacht der Frankonit, besonders beim zweiten Ausschütteln, ein netzartiges Gebilde. Um die Berührung mit der alkalischen Flüssigkeit nicht zu verlängern, wird die untere, wäßrige Phase samt dem mit einigen Kubikzentimetern Butylalkohol gebildeten Netzwerk alsbald abgelassen und der überstehende Alkohol in das Kölbchen gegossen; gerade so verfährt man beim zweiten Ausschütteln. Da jedoch so einige Kubikzentimeter Isobutylalkohol zurückgehalten werden, muß man noch eine dritte Ausschüttelung mit 3—4 *ccm* Butylalkohol vornehmen.

Es folgt nun die Messung der Intensität der Fluorescenz. Diese wurde früher, allerdings noch ohne Glasstandard, mit Hilfe der Hanauer Analysenquarzlampe durchgeführt. Die Aufstellung und Einstellung dieser Lampe waren jedoch recht umständlich. Die von der Firma

[1]) G. Vastagh, a. a. O.

Carl Zeiss herausgebrachte neue Quarzquecksilberlampe zum Pulfrich-Photometer mußte, obwohl sehr praktisch, doch in einiger Hinsicht abgeändert werden. So wird z. B. der Lichtstrahl aus der Lampe durch eine Kühlküvette hindurchgeleitet. Diese ist jedoch im Gebrauch wegen der an den optischen Tisch zu führenden Gummischläuche recht unbequem. Und dabei ist sie, wenigstens für unsere Zwecke, vollkommen überflüssig. Auch bei 10 Min. langem Bestrahlen ohne eingeschaltete Wasserkühlung zeigte der Meßküvetten-Inhalt keine merkliche Temperaturerhöhung, während diese Bestrahlung im Ultravioletten doch schon das Thiochrom schädigt. Wir gebrauchen also die Kühlküvette ohne Wasserkühlung lediglich als Halter des Lichtfilters. Damit das die Quarzfenster abdichtende Bitumen nicht schmilzt, wurde es mittels Benzols entfernt. Neben den zwei Quarzglasfenstern dieser Küvette werden auch die zwei blauen Filter angebracht. Wenn man in das Photometer die Euphosfilterscheiben einsetzt, kommt gar kein sichtbares Licht vom Quecksilberbrenner in das Auge, was ja die Voraussetzung für jede Fluorescenzmessung ist.

Wenn auch beim Messen Probe und Standard vertauscht werden, ist doch anzustreben, daß die Bestrahlung der beiden Teile möglichst gleich intensiv ist. Diese Einstellung geschieht auf eine etwa 0,2%ige schwach schwefelsaure Chininsulfatlösung[1]). Die neue Quecksilberlampe ist in der Ebene nicht schwenkbar, sie soll vom Werk auf Lichtgleichheit der zwei Strahlengänge eingestellt sein. Leider zeigte unser Exemplar eine Abweichung von etwa 7%. Wir haben die an der Säule des Lampengehäuses angebrachte Feder abgeschraubt, so daß die Lampe in der Ebene rechts und links gedreht werden konnte, und erreichten so die möglichste Lichtgleichheit; mit der Schraube angezogen, bleibt die Lampe dann unverrückbar.

Die Bestrahlung nimmt an Intensität im Verhältnis des Quadrates der Entfernung ab, und zwar auch die unsichtbare Strahlung, die unser Fluorescenzlicht erregt. Befindet sich sowohl die zu untersuchende Probe als auch die Standardlösung in gleich langen Küvetten, so ist die Entfernung von der Lichtquelle irrelevant (obwohl bei allzu großem Unterschied in der Konzentration auch dann die Möglichkeit von abweichendem Verhalten gegeben ist).

Ist jedoch das eine fluorescierende Gebilde eine Lösung von 2 *ccm* Schichtdicke, das andere eine Glasplatte von einigen Millimetern Dicke, so ist weder deren Entfernung von der Lichtquelle (wobei ihre gegenseitige Lage unverändert geblieben ist), noch die Veränderung ihrer gegenseitigen Lage für den Extinktionswert belanglos. Sonderbarerweise wird auf diesen Umstand in den Behandlungsvorschriften und Gebrauchs-

[1]) G. Vastagh, a. a. O.

anweisungen nicht hingewiesen, obwohl die Nichtbeachtung dieses Umstandes sehr große Unterschiede in der abgelesenen Fluorescenzintensität ausmachen kann. Wird z. B. die Quecksilberlampe um 1 *cm* entfernt, so kann der abgelesene Unterschied zwischen der Fluorescenzintensität der Lösung und der Glasplatte sich um 7,5% ändern; wird jedoch die Fluorescenzplatte um 1 *ccm* zurückgeschoben, so ändert sich der Fluorescenzunterschied zwischen Platte und Lösung um 37%! Es soll also sowohl die Küvette als auch der Fluorescenzstandard immer genau die gleiche Lage haben; am besten ist es, wenn beide in den Küvettenhaltern so weit nach vorn (gegen die Quecksilberlampe zu) geschoben werden, als es nur möglich ist. Dabei ist auch zu beachten, daß die Fassung des Glasstandards auf beiden Seiten nicht gleich breit ist; wir haben immer die schmälere Seite gegen die Lampe gekehrt. Auch die Entfernung zwischen Lampe und Photometer muß immer dieselbe sein; sie betrug in unserem Fall zwischen dem blauen Lichtfilterglas und den Stutzen der Küvettenhalter etwa 3—5 *mm* (das Lampengehäuse mußte nämlich in der Ebene etwas gedreht werden). Der Abstand zwischen den Füßen (Reitern) der Lampe und des Photometers betrug 25,3 *ccm*.

Endlich ist darauf zu achten, daß nach unseren Beobachtungen die Stromaufnahme des Brenners erst nach etwa 5 Min. einen konstanten Wert angenommen hat: Man soll also mit dem Messen erst nach 5 Min. langem Brennen der Lampe beginnen (wobei natürlich die Thiochromlösung noch nicht eingesetzt ist!).

Das Messen der Fluorescenzintensität erfolgt so, daß man unter Beobachtung des vorher Gesagten die zu messende Lösung in eine Küvette von 2 *cm* Schichtdicke gibt und diese in den einen Küvettenhalter setzt. Die in dem Strahlengang dieser unbekannten Probe befindliche Meßtrommel wird zuerst auf Extinktion 0,400 eingestellt und die andere Meßtrommel (diejenige des Fluorescenzstandards) so eingedreht, daß Lichtgleichheit besteht. Sollte dies nicht möglich sein oder aber würde die Meßtrommel beim suchenden Hin- und Herdrehen schon anstoßen, so dreht man die Trommel der unbekannten Probe auf Extinktion 0,100 und versucht so die Einstellung der Trommel des Standards auf Lichtgleichheit zu erreichen. Sollte eine Einstellung innerhalb dieser Grenzen nicht zu erreichen sein, so entspricht die in der Probe vorhandene Aneurinmenge nicht den Grenzen 0,5 bis 6 γ und es ist eine neue, entsprechend verdünntere oder konzentriertere Probe zur Oxydation usw. anzusetzen.

Kann jedoch Lichtgleichheit erzielt werden, so wiederholt man die Ablesung etwa 5mal, vertauscht dann Probe und Standard, stellt die Trommel der Probe wieder auf den vorherigen Wert und betätigt beim Ablesen die Trommel des Standards. Man liest genau so oft ab, als das vorige Mal und nimmt den Mittelwert aller Ablesungen. Es werden immer die Extinktionen (die roten Zahlen) abgelesen.

In betreff der Verdunkelung des Zimmers, der zweckmäßigen Beleuchtung der Skalen, der Adaptation des Auges sei auf die schon mehrfach angeführte Arbeit von G. Vastagh verwiesen.

Diese gegenüber der sonst üblichen Art der Absolutcolorimetrie etwas verwickeltere Ausführung der Messung ist darum notwendig, weil sonst wegen der Steilheit der Kurve die Messung sich nur auf eine Breite von 2 bis 5 γ Aneurin erstrecken könnte. Von dem erhaltenen Mittelwert ist diejenige Extinktion zu subtrahieren, auf welche die Trommel der Probe eingestellt war (also 0,100 oder 0,400); d. h. stand die eine Trommel auf 0,300, wurde auf der anderen 0,252 abgelesen, so ist

$$E = +0{,}252 - 0{,}300 = -0{,}048.$$

Es können sich also auch negative Extinktionen ergeben. Mit Hilfe der abgebildeten Schaulinie (Abb. 1) kann man daraus die vorliegende Menge Aneurin entnehmen. Die Zahlen auf der Abszisse bedeuten immer die der in der isobutylalkoholischen Lösung (25 *ccm*) befindlichen Menge Thiochrom (wenn auch nicht stöchiometrisch, so doch empirisch) entsprechende Menge Aneurin-Chlorhydrat, die zur Oxydation angesetzt worden ist. Dies gilt natürlich nur streng unter den oben angegebenen Oxydations-, Ausschüttelungs- und Beleuchtungsbedingungen.

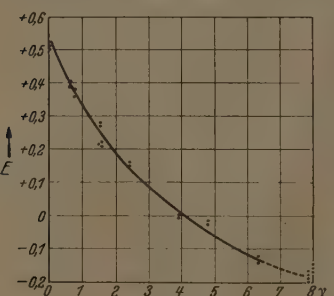


Abb. 1.

Der Kurve liegen die in der Tabelle zusammengestellten, experimentell erhaltenen Zahlenwerte zugrunde. Jede Zahl bedeutet natürlich je eine abgemessene und vorbereitete Probe.

Vorgelegte Menge Aneurin-Chlorhydrat	„Extinktion"
0,0 *)	+ 0,506, 0,512, 0,514
0,64 γ	+ 0,389, 0,403
0,80 „	+ 0,360, 0,380
1,58 „	+ 0,214, 0,270, 0,276, 0,305
1,60 „	+ 0,197, 0,206 0,218
2,37 „	+ 0,156
2,40 „	+ 0,152
3,95 „	+ 0,002, — 0,008
4,80 „	— 0,053, 0,048
6,32 „	— 0,139, 0,124
7,90 „	— 0,200, 0,189, 0,178, 0,169
8,00 „	— 0,163, 0,159, 0,149

*) Blindwert des Isobutylalkohols.

Unter „Extinktion" ist in der Tabelle immer schon der um die Stellung der Meßtrommel der Probe verminderte Extinktionswert der Meßtrommel des Standards zu verstehen. Es mag vielleicht sonderbar erscheinen, daß mit fallender Extinktion die Menge des vorliegenden Thiochroms zunimmt. Doch ist dies ja kein durchfallendes und dann zum Teil von dem zu bestimmenden Stoff absorbiertes Licht, das um so schwächer wird, je größer die Konzentration ist, sondern es ist ein erst in der Lösung erregtes Licht, das um so stärker wird, je mehr von dem betreffenden Stoff vorhanden ist.

Die Kurve könnte man ja auch so aufstellen, daß sie sich auf die Durchlässigkeitswerte (die schwarzen Zahlen der Meßtrommeln) bezieht, doch würde dies keinen Vorteil ergeben. Es ist aber nicht möglich, die Konzentration des Thiochroms, bezogen auf den Fluorescenzstandard, mit einer Formel aus den Durchlässigkeitswerten zu berechnen. Es führt dies zu ganz unbrauchbaren Resultaten. Es konnte nur dort so verfahren werden, wo als Standard auch eine entsprechende Thiochromlösung gebraucht wurde, deren Konzentration von der unbekannten Lösung nicht wesentlich abwich.

Der Fluorescenzstandard von Zeiss ist also nur auf die beschriebene Art zur Bestimmung des Aneurins anwendbar. Angaben zu machen, wieviel γ Thiochrom er entspricht, ist nicht angängig, da ja die Ausschüttelbarkeit des Thiochroms nicht linear mit seiner Menge wechselt. Dies ist jedoch keineswegs ein Mangel dieses Standards, sondern eine Folge der Methode selbst. Im Gegenteil, erst die Verwendung des Standards ermöglichte es uns, die Eigentümlichkeiten der Aneurinbestimmung eingehender zu studieren und mehrere Fehlerquellen des bisherigen Verfahrens aufzudecken. Erst im Besitze dieses Standards kann man auch das Aneurin nach Art der Stufenphotometrie ohne jedesmaliges lästiges Herstellen einer Vergleichslösung bestimmen.

Wir möchten jedoch unbedingt anraten, die Kurve, wenigstens in einigen Punkten, selbst zu kontrollieren bzw. sie selbst aufzunehmen. Die einzelnen Apparate können verschiedene Abmessungen besitzen; so kann unter anderem der Abstand des Quecksilberbrenners vom Lichtfilter oder die Breite der Fassung des Standards nicht mit der unsrigen gleich sein usw. Hierdurch können jedoch schon Unterschiede in der Lage der Kurve entstehen.

Schließlich möchten wir darauf hinweisen, daß die mitgeteilten Werte sich alle auf in Lösung befindliches Aneurin beziehen. Das Aneurin wird aber oft mit Fullererde, Frankonit adsorbiert und gelangt so zur Oxydation. Über die Notwendigkeit bzw. Richtigkeit dieses Vorgehens sind die Meinungen noch geteilt. In neuerer Zeit wurden einige Stimmen laut, die behaupteten, das einmal adsorbierte Aneurin ließe sich nicht mehr quantitativ wiedergewinnen bzw. oxydieren. Unsere, nunmehr mit Hilfe

des Standards vorgenommenen Versuche scheinen auch darauf hinzuweisen, daß man über das Adsorbat arbeitend gewisse Verluste erleiden kann. Weitere Versuche müssen zeigen, ob durch entsprechend gewählte Versuchsbedingungen sich diese Verluste vermeiden lassen, oder aber man auf das Prinzip von K. Ritsert[1]), der die Adsorption ganz umgeht, zurückgreifen muß.

Eine neue Mikromethode zur Halogenbestimmung im organischen Molekül nach dem Prinzip von A. Stepanow[2]).

Von

Ion Irimescu und Eugenia Chirnoagă.

Aus dem Chemisch-analytischen Laboratorium der Technischen Hochschule Bukarest. (Vorstand: Prof. Dr. Eugen Chirnoagă.)

[Eingegangen am 23. Juli 1942.]

Die in dieser Mitteilung dargelegte Mikromethode ist eine Abänderung der Makromethode von A. Stepanow[2]), die sich auf die folgende Umsetzung zwischen Natrium und Alkohol stützt:

$$RHlg + C_2H_5OH + 2\,Na = RH + C_2H_5ONa + NaHlg.$$

Der Verfasser zeigt, daß diese Reaktion zur Bestimmung der aus dem aromatischen Kern stammenden Halogene bequem ist und in der analytischen Praxis allgemeine Verwendung findet. Diese Methode wurde einige Jahre später von neuem von C. W. Bacon[3]) studiert, der die besten Bedingungen dafür ausarbeitete, daß die Reduktion und die Umlagerung des organischen Halogens quantitativ erfolgt. Er kommt zu dem Schluß, daß man, um obige Reaktion zu erhalten, für die Chlor im Molekül enthaltenden organischen Substanzen 156mal mehr Alkohol als der Menge der zu analysierenden Substanz entspricht und 19,5mal mehr Natrium, für die bromhaltigen Substanzen 68mal mehr Alkohol und 8,5mal mehr Natrium, für die jodhaltigen 44mal mehr Alkohol und 8,5mal mehr Natrium nehmen muß.

J. Drogin und M. A. Rosanoff[4]) haben die Methode von Bacon nachgeprüft; sie halten sich an das angeführte Verfahren und bringen nur technische Vereinfachungen dazu.

W. A. Cook und K. H. Cook[5]) finden, daß die Stepanowsche Methode gegenüber dem Verfahren von Carius viele Vorteile aufweist,

---

[1]) Klin. Wochenschrft. **18**, 1370 (1939); **19**, 446 (1940). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 4056 (1906); vgl. diese Ztschrft. **48**, 643 (1909). [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 49 (1909); vgl. diese Ztschrft. **48**, 644 (1909). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 711 (1916); vgl. diese Ztschrft. **59**, 257 (1920). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 186 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 293 (1934).

da die organischen Substanzen nicht in allen Fällen vernichtet werden. Sie kommen zu dem Schluß, daß mit dieser Methode zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können, wenn man bei ihrer Durchführung gewisse Bedingungen berücksichtigt. In einem einzigen Fall muß diese Methode abgeändert werden, und zwar bei der Analyse der Nitrokörper; die Verfasser geben an, daß hierbei eine größere Menge an Natrium und Alkohol nötig ist.

Vor kurzem fanden H. B. Feldman und A. L. Powell[1]), daß die argentometrische Titration nach Fajans-Kolthoff bei dieser Methode gute Ergebnisse lieferte.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Makromethode von Stepanow zum Milligrammverfahren umgewandelt, wobei gleichzeitig einige Verbesserungen in der Ausführung der Bestimmung mitgeteilt werden.

Um diesem Verfahren eine allgemeine Verwendbarkeit und eine größere Sicherheit zu geben, wurde zu jedem Versuch eine größere Menge von Alkohol und Natrium genommen. Die Versuche haben gezeigt, daß 2 *ccm* Alkohol und 0,2 *g* Natrium ausreichend sind, damit in einer Substanz von 3—10 *mg* die Umlagerung der organischen Halogene mit Sicherheit erfolgt.

Um eine Vereinfachung der Methode herbeizuführen, wurde die von den oben angeführten Verfassern angegebene Arbeitsweise verlassen und wie folgt vorgegangen: Man bringt in 1 *ccm* Alkohol ein kleines, 0,2 *g* wiegendes Stück Natrium hinein; nach der Umwandlung des Alkohols in Natriumetylat, gibt man noch 1 *ccm* Alkohol zu, um die ganze Menge Natrium zu verbrauchen.

Die von uns gewählten Mengen von 2 *ccm* Alkohol und 0,2 *g* Natrium stellen gegenüber der maximalen Substanzmenge einen großen Überschuß an Reagenzien dar; diese Tatsache sichert unbedingt die vollkommene Umwandlung der zu analysierenden Substanz.

Wir haben die neue Mikromethode gewichtsanalytisch und auch maßanalytisch bearbeitet. Sehr genaue Ergebnisse wurden durch die gravimetrische Bestimmung erhalten; eine vollständige Ermittlung des Halogens dauert auf diese Weise 60—70 Min. Die Methode wird mit Erfolg zu Serienbestimmungen benutzt. Bei Durchführung der maßanalytischen Bestimmung erfordert die Methode ungefähr 40 Min. Das Verfahren ist nur für feste Substanzen geeignet, während man mit flüssigen Stoffen unbefriedigende Ergebnisse erhält.

Die Apparatur.

Die Apparatur (Abb. 2, S. 34) besteht aus einem Liebig-Kühler von 250 *mm* Höhe, 35 *mm* Außendurchmesser und 10 *mm* Innendurchmesser.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 89 (1939).

Der Kühler hat am unteren Ende einen Normalschliff, mit dem das Reaktionsgefäß angeschlossen wird. Dieses ist ein Zentrifugierrohr von 12 *ccm* Inhalt; seine Verwendung hat den Vorteil, daß der entstehende Silberhalogenidniederschlag am Ende der Bestimmung durch Zentrifugieren mittels einer gewöhnlichen Handzentrifuge rasch koaguliert werden kann, wodurch eine größere Zeitersparnis erzielt wird.

Die Filtrationen werden im Mikrofilterröhrchen nach Pregl mit Sinterplatte durchgeführt. Die Filterröhrchen werden in unserer Glasbläserei hergestellt mit einer Sinterplatte, zu der die Filternutsche Jena G 3 verwendet wird. Sie können bei den Versuchen ohne Asbestschicht verwendet werden, wie E. Abrahamczik und F. Blümel[1]) berichten. Das Filterröhrchen wird wie folgt vorbereitet: Zuerst wäscht man das Röhrchen mit heißer Chromschwefelsäure, dann gut mit destilliertem Wasser. Weiter füllt man in ein Reagensglas 5—10 *ccm* destilliertes Wasser, die mit einigen Tröpfchen 5%iger $AgNO_3$-Lösung versetzt werden, dann wird 0,01 n-Salzsäure zugegeben, bis die Lösung getrübt wird, ohne daß sich ein Silberniederschlag abscheidet. Diese Lösung wird durch das Filterröhrchen filtriert und das Filtrieren so oft wiederholt, daß die Lösung klar wird. Dann wird das Filterröhrchen mit angesäuertem Wasser und Alkohol gewaschen und im Pregl-Regenerierblock getrocknet. Das so behandelte Filterröhrchen wird tariert und ist fertig zum Gebrauch. Das Filterröhrchen wird nach dem Gebrauch durch Ausspülen mit Kaliumcyanidlösung so lange von Silberhalogenid befreit, bis der ganze Niederschlag gelöst ist. Dann wird es, wie vorher angegeben, von neuem vorbereitet. Zum Abwägen des metallischen Natriums haben wir eine pharmazeutische Waage mit Hornschalen verwendet, mit der sehr einfach und rasch 0,2 *g* abgewogen werden können. Die Absaugvorrichtung für die Filtration ist dieselbe wie sie Pregl[2]) angegeben hat.

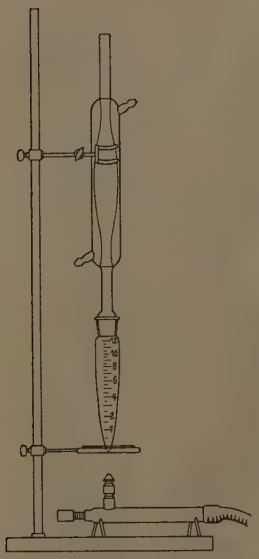


Abb. 2.
Gesamt-Apparatur für die Mikro-Halogenbestimmung.

Die Reagenzien.

Alkohol. Wir arbeiten immer mit absolutem Alkohol, den wir auf übliche Weise herstellen.

---

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 185 (1938). — [2]) Quantitative Mikroanalyse, 4. Aufl. (Pregl-Roth), S. 119 (1935).

Metallisches Natrium. Es wird das von der Firma Merck hergestellte und gut bewährte metallische Natrium verwendet. Dieses wird in Stäbchen von 5 *cm* Länge und 2 × 1 *cm* Dicke unter Petroläther, der 2% n-Amylalkohol enthält, in einem Gefäß mit Schliff aufbewahrt. Nach Angabe von K. Bürger[1]) wird dem Petroläther n-Amylalkohol beigemischt, um eine Schutzschicht von Natriumamylat zu erhalten. Diese Schutzschicht kann sehr leicht entfernt werden, um reines oxydfreies Natrium zu bekommen. Für die gewichtsanalytische Bestimmung braucht man noch konz. Salpetersäure p. a. (D 1,40), eine 5%ige Lösung von Silbernitrat p. a., zwei Spritzflaschen enthaltend mit Salpetersäure angesäuertes Wasser bzw. Alkohol.

Zur maßanalytischen Bestimmung nach Volhard werden benötigt eine 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung in automatischer Mikrobürette mit Nullpunkteinstellung, eine 0,01 n-Ammoniumrhodanidlösung und eine 10%ige Lösung von EisenIII-ammoniumalaun. Die letztere muß frei von NO und NO_2 sein.

Ausführung der Bestimmung.

Man wägt 3—10 *mg* Substanz im Wägeröhrchen von H. Lieb und H. G. Krainick[2]) ab. Die abgewogene Substanz wird durch das Wägeröhrchen in das Reaktionsgefäß übergeführt, dann gibt man 1 *ccm* absoluten Alkohol hinzu, worauf das Gefäß mit dem Kühler verbunden wird. Nun wird das metallische Natrium von der Natriumamylat-Schicht befreit und das reine Natrium rasch mit der Handwaage abgewogen (0,2 *g*). Die abgewogene Natriummenge wird durch den Kühler in das Reaktionsgefäß gebracht. Nachdem der Alkohol sich in Natriumalkoholat umgewandelt hat, was ungefähr in 3 Min. erreicht wird, wird das überschüssige Natrium erneut mit etwa 1 *ccm* Alkohol gemischt, der durch den Kühler zugegeben wird, und in Natriumalkoholat umgesetzt. Die ganze Reaktion dauert 5—7 Min.

Jetzt gibt man noch 2 *ccm* doppeltdestilliertes halogenfreies Wasser hinzu und erwärmt das Reaktionsgefäß schwach. Dies geschieht auf folgende Weise: Man bringt einen Mikrobrenner mit einer Mikroflamme 5 *cm* unter dem Reaktionsgefäß an und läßt 2—3 Min. kochen, um zu homogenisieren. Nach dieser Behandlung ist die Reaktion beendet, und das entstandene Natriumhalogenid kann gravimetrisch oder volumetrisch bestimmt werden.

I. Mikrogravimetrische Bestimmung.

In diesem Falle wird die Ausfällung des Silberhalogenids direkt im Reaktionsgefäß ausgeführt: Das Gefäß wird zuerst unter Leitungswasser abgekühlt, dann wird 1 Tröpfchen Phenolphthaleinlösung und bis zur

[1]) Angew. Chem. **54**, 479, 480 (1941). — [2]) Mikrochemie **9**, 381 (1931); siehe auch M. K. Zacherl und H. G. Krainick, Mikrochemie **11**, 70 (1932).

Tabelle I.

Untersuchte Substanz in Milligrammen	Gefundenes Silberhalogenid *mg*	Halogen gefunden	Halogen berechnet	Abweichung von der Theorie
4,026 *mg* Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$)	7,812	47,99% Cl	48,27% Cl	— 0,28
4,503 „ „ „	8,743	48,02% Cl	„	— 0,25
2,120 „ p-Chlorbenzoesäure ($C_7H_5O_2Cl$)	1,930	22,52% Cl	22,66% Cl	— 0,14
3,952 „ „ „	3,650	22,85% Cl	„	+ 0,19
4,074 „ Phenarsazinchlorid ($C_{12}H_9NClAs$)	2,152	13,06% Cl	12,78% Cl	+ 0,28
4,640 „ „ „	2,399	12,79% Cl	„	+ 0,01
4,902 „ Tribromphenol ($C_6H_3OBr_3$)	8,374	72,70% Br	72,50% Br	+ 0,20
8,747 „ „ „	14,850	72,25% Br	„	— 0,25
4,797 „ m-Brombenzoesäure ($C_7H_5O_2Br$)	4,520	40,10% Br	39,83% Br	+ 0,27
4,496 „ „ „	4,228	40,01% Br	„	+ 0,18
6,190 „ Tetrabromsulfophthalein ($C_{19}H_{10}O_5SBr_4$)	6,926	47,61% Br	47,73% Br	— 0,12
4,001 „ „ „	4,496	47,82% Br	„	+ 0,09
4,842 „ Bromthymolblau ($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$)	2,910	25,57% Br	25,60% Br	— 0,03
4,910 „ „ „	2,950	25,56% Br	„	— 0,04
4,145 „ Versuchs-Substanz *) ($C_{12}H_{12}OBr_4$)	6,383	65,53% Br	65,20% Br	+ 0,33
4,462 „ „ „	6,855	65,38% Br	„	+ 0,18
2,878 „ Jodoform (CHI_3)	5,155	96,82% I	96,71% I	+ 0,11
5,127 „ „ „	9,183	96,81% I	„	+ 0,10

*) Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. Makowski für die interessante Substanz, die er uns gegeben hat.

sauren Reaktion tropfenweise konz. Salpetersäure (D 1,40) zugegeben. Dann wird das Halogen mit 1,5 *ccm* 5%iger $AgNO_3$-Lösung ausgefällt und zum Zusammenballen des Niederschlags das Röhrchen 3—5 Min. lang zentrifugiert. Darauf wird das entstandene Silberhalogenid nach Pregl[1]) abfiltriert.

Nach der Trocknung im Regenerierblock wird das Filterröhrchen abgewischt, 10 Min. lang neben der Waage und 5 Min. auf der Waage stehen gelassen, und dann gewogen. Aus dem Gewicht des Niederschlags wird dann das Halogen berechnet.

Die ganze Ausführung der Bestimmung dauert 60—70 Min.

In der Tabelle I (S. 36) sind einige Testanalysen angegeben.

II. Mikrovolumetrische Bestimmung.

Die Halogene wurden maßanalytisch nach Volhard wie folgt ermittelt: In einen 200 *ccm*-Jodzahlkolben wird der Inhalt des Reaktionsgefäßes durch einen Trichter quantitativ mit etwa 20—30 *ccm* doppeltdestilliertem Wasser übergespült. Darauf wird 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung zugegeben und 1 *ccm* Nitrobenzol, dann wird der Kolben verschlossen und gut geschüttelt, bis der Silberchloridniederschlag sich zusammenballt und die Lösung klar ist. Man setzt 2 *ccm* $FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung hinzu und titriert das überschüssige Silbernitrat mit 0,01 n-Ammoniumrhodanidlösung, bis 1 Tröpfchen eine schwachrosa Färbung ergibt. Durch die Zugabe von 1 *ccm* Nitrobenzol erhält man bei Chloridbestimmungen sehr genaue Ergebnisse; eine Filtration des entstehenden Silberchlorids ist nicht nötig, wodurch eine Verfeinerung des Verfahrens erreicht wird. Die in der Tabelle II angegebenen Testanalysen zeigen, daß die Fehlergrenze der Methode $\pm$ 0,3% beträgt.

Tabelle II.

Substanz in Milligramm	0,01 n-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	0,01 n-NH_4CNS-Lösung *ccm*	Verbraucht an 0,01 n-$AgNo_3$-Lösung *ccm*	Halogen gefunden %	Halogen berechnet %	Abweichung vom theoretischen Wert
5,650 *mg* Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$)	10,20	2,50	7,70	48,32	48,27	+ 0,05
3,571 *mg* Phenarsazinchlorid ($C_{12}H_9NAsCl$) .	10,20	8,20	2,00	12,78	12,73	+ 0,05
6,795 *mg* Diffenylchlorarsin ($C_{12}H_{10}AsCl$) . .	10,20	7,60	2,60	13,57	13,40	+ 0,17
6,270 *mg* Jodoform (CHJ_3)	10,20	5,41	4,79	96,96	96,71	+ 0,25

[1]) a. a. O.

Über eine spezifische Reaktion der Selensäure mit Silber-Ion und die dadurch ermöglichte Abtrennung der Selensäure von der Schwefelsäure.

Von

Raluca Ripan.

[Eingegangen am 27. Juli 1942.]

Die Elemente der VI. Gruppe des periodischen Systems weisen verschiedene Sprünge zwischen ihren Eigenschaften auf. So ist der Sprung zwischen den Eigenschaften des Sauerstoffs und denen des Schwefels wie auch der zwischen Selen und Tellur ziemlich groß. Viel kleiner ist dieser Sprung zwischen Schwefel und Selen.

Als eine Folge dieser Erscheinung finden wir eine große Ähnlichkeit der Verbindungen dieser beiden Elemente. So z. B. haben die Schwefelsäure und die Selensäure analoge Eigenschaften, die wir in ihren Salzen wiederfinden. So krystallisieren die löslichen Sulfate isomorph mit den Selenaten, bilden Alaune u. a.

Untersuchen wir die unlöslichen Salze dieser beiden Säuren, so finden wir ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Die fällenden Ionen sind zum großen Teil gemeinsam wie $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ u. a. Allerdings läßt sich auch eine Abstufung der Löslichkeit dieser Salze zeigen, da allgemein die Sulfate unlöslicher sind als die entsprechenden Selenate.

Die Tabelle I zeigt einige Sulfate und deren Löslichkeit[1]).

Tabelle I.

Salz	Gelöstes Salz in 100 *g* Lösung in Gramm	t °C
Ag_2SO_4	0,802	25
$CaSO_4 . 2\,H_2O$ . . .	0,208	25
Hg_2SO_4	$6 . 10^{-2}$	25
$SrSO_4$	$11{,}4 . 10^{-3}$	25
$PbSO_4$	$4{,}3 . 10^{-3}$	18
$BaSO_4$	$2{,}60 . 10^{-4}$	26

Wir besitzen zwar keine vollständige Tabelle für die entsprechenden Selenate, aber die bekannten Salze sind im allgemeinen löslicher als die Sulfate. Die Löslichkeit von $BaSeO_4$ beträgt 82,5 *mg* im Liter Wasser[2]).

[1]) R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, IV, 1. Abtlg., 1. Hälfte, S. 487 (1927.) — [2]) Julius Meyer und Walter Friedrich, Ztschrft. f. physikal. Chem. **102**, 369 (1922).

Außer dem Bariumselenat ist auch $PbSeO_4$ schwer löslich. Die Löslichkeit beider Salze kann bis zur quantitativen Fällung herabgesetzt werden durch Hinzufügen von Alkohol, falls das System zur elektrometrischen Bestimmung der Selensäure dient[1]).

Wie das Barium-Ion bleibt auch das Blei-Ion Fällungs-Ion für Schwefelsäure und Selensäure.

Die qualitativen wie die quantitativen Methoden, die diese Reaktion verwenden, sind also genau, aber nicht spezifisch.

Aus Tab. I (S. 38) sehen wir, daß das Silber-Ion das am leichtesten lösliche Salz der löslichen Sulfate bildet. Es war zu erwarten, daß man dieselbe Eigenschaft auch bei der Selensäure wiederfindet. Untersucht man jedoch die Löslichkeit des Silbersulfats oder des Selenates in neutralen wäßrigen Lösungen, so findet man überraschender Weise, daß das Silberselenat viel unlöslicher ist als das entsprechende Sulfat. Diese Eigenschaft bereichert die chemische Analyse dieser beiden Säuren um ein spezifisches Reagens.

Die qualitative Reaktion der Selensäure mit dem Silber-Ion.

$$2\,Ag' + SeO_4'' = Ag_2SeO_4.$$

Zur neutralen Lösung eines Selenats oder zu einer mit Natriumhydrogencarbonat bis zum p_H-Wert 6—7 neutralisierten Selensäurelösung fügt man 4—5 Tropfen 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung. Eine Fällung zeigt die Anwesenheit des SeO_4-Ions an; falls sich kein Silberselenat bildet, fügt man zwecks Sensibilisierung 1—2 Tropfen 2 n-Natriumacetatlösung und 2 bis 3 *ccm* Aceton auf 8—10 *ccm* Lösung zu. Unter diesen Bedingungen bildet sich auch in verdünnteren Lösungen Silberselenat.

Die qualitative Reaktion ist noch bei 10^{-6} *g* Natriumselenat positiv, während bei Zusatz von Natriumacetat und Aceton auch 10^{-7} *g* nachgewiesen werden konnten.

Im Vergleich zu den mit Alkohol sensibilisierten Reaktionen mit Blei- und Barium-Ionen ist die von mir vorgeschlagene Reaktion nicht empfindlicher, sie hat aber den großen Vorteil, im Beisein von Schwefelsäure, spezifisch für Selensäure zu sein.

Die quantitative Reaktion der Selensäure mit Silber-Ion und die Trennung von der Schwefelsäure.

Um das SeO_4-Ion quantitativ aus einer einfachen Lösung oder im Beisein von Schwefelsäure abzutrennen, verfährt man wie folgt:

Die Lösung, aus der man die Trennung vornimmt, soll neutral sein und eine Konzentration von höchstens 0,05 m haben. Zu dieser Lösung fügt man 4—6 Tropfen 2 n-Natriumacetatlösung, dann 20% Aceton hinzu. Unter ständigem Rühren fügt man 0,1 m-Silbernitratlösung

[1]) Raluca Ripan, diese Ztschrft. **102**, 28 (1935).

hinzu. Der gebildete krystalline Niederschlag wird abfiltriert und mit einer 20%igen Acetonlösung gewaschen. Unter dieser Bedingung wird Selenat-Ion quantitativ gefällt und von dem Sulfat-Ion getrennt.

Die Bedeutung dieser Reaktion beruht auf ihrem spezifischen Charakter, da sie die Trennung des Selenat-Ions vom Sulfat-Ion erlaubt. Ferner gestattet sie die Schaffung neuer quantitativer Methoden für die Selensäure auf gravimetrischer, konduktometrischer und potentiometrischer Grundlage mit einer einfachen Silberelektrode.

Die Festlegung der Bedingungen dieser Methoden ist ebenso wie die Bestimmung der Löslichkeit des Silberselenats Gegenstand einer im Gang befindlichen Arbeit.

Timisoara (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Die Oxydimetrie mittels Cerats, und zwar die elektrolytische Oxydation von Cer ohne Benutzung einer Diaphragmazelle besprechen G. Frederick Smith, G. Frank und A. E. Kott[1]) und beschreiben eine einfache Methode, den Vorteil eines wachsenden Oxydationspotentials bei 1,61 bzw. 1,7 Volt auszunutzen und die Lösungen des dazu nötigen 4wertigen Cers zu verwenden. Sie benutzen dazu für 2—3 *l* Elektrolyt Bechergläser von 3—4 *l* Inhalt. Ferner finden zwei Sorten Anoden Verwendung. Der Typus A besteht aus Platinfolien mit ebener Oberfläche und Typus B aus Zylindern aus Platindrahtgaze. Erstere haben 10,2 *qcm* Größe, die untere Hälfte 0,127 *mm* Foliendicke, die obere Hälfte 0,25 *mm* Blechdicke. An den Oberteil jeder solchen Anode ist ein Zuführungsstreifen von 12,7 *mm* Breite, 50 *mm* Länge und 0,75 *mm* Dicke angeschweißt. Beide Elektroden sind zu Halbzylindern gebogen und so aneinander angebracht, daß sie einen vollständigen Zylinder von 10,2 *cm* Höhe und 6,0 *cm* Durchmesser bilden. Jede Elektrode wiegt etwa 57 *g* und hat 207 *qcm* Berührungsoberfläche. Die Anoden Typus B haben 76 *mm* Durchmesser und 152 *mm* Höhe, bestehen aus Drähten von 0,21 *mm* Durchmesser und weisen 18 Maschen je Zentimeter auf. Zwei Zuführungsdrähte von 90 *mm* Länge und 2,5 *mm* Durchmesser sind zu zwei von vier senkrechten Rippen angeschweißt. Jede solche Anode wiegt etwa 142 *g* und hat einen auf 935 *qcm* berechneten Flächeninhalt. — Man benutzt drei Sorten Kathoden: Typus C hat 152 *mm* Drahtlänge von 1 *mm* Dicke bei 4,75 *qcm* Flächeninhalt. Typus D hat 152 *mm* Platinfolienlänge von

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 268 (1940).

0,127 *mm* Dicke und 8 *mm* Breite bei einem Flächeninhalt von 12 *qcm*. Typus E ist dem Typus der Anode A gleich.

Herstellung der Lösungen: Ceroxyd, thoriumfrei und etwa 40% CeO_2 enthaltend, wird nach dem Prozeß von G. Frederick Smith, V. R. Sullivan und G. Frank[1]) (mit der Ausnahme, daß die schließliche Krystallisation weggelassen wird) in Ceriammoniumnitrat $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ umgewandelt. Dieses erhält man bei der Herstellung eines Ausgangsmaterials von 98—99% Reinheit; der Rest besteht aus seltenen Erden der Ceriumgruppe mit Ausnahme des Thoriums.

Man löst ein Gramm-Molekül des Nitratkomplexes in verdünnter Salpetersäure und reduziert es mittels eines geringen Überschusses an Wasserstoffperoxyd von 100 Volumprozent, gibt dann Salzsäure und auch Salpetersäure zu und kocht gelinde auf, bis die Ammoniumsalze zersetzt sind. Schließlich dampft man die Mischung mit überschüssiger Salpetersäure ein, um Ceronitrat zu erhalten, das nur geringe Mengen überschüssiger Salpetersäure enthält. Zur Oxydation des Ceronitrates $[Ce(NO_3)_3]$ zu Nitratocerisäure $[H_3Ce(NO_2)_6]$ setzt man eine bestimmte Menge Salpetersäure zu und verdünnt auf das vorgesehene Volumen. Das Ceroperchlorat stellt man aus bekannten Mengen Ceronitrat her; nach dem Zugeben von bekannten Mengen 72%iger Perchlorsäure und Eindampfen bis zum Auftreten starker Dämpfe, um die Salpetersäure zu verjagen, ist das entstehende Produkt bereit zur Verdünnung auf das bestimmte Volumen und zur elektrolytischen Oxydation. Das Cerosulfatoktohydrat $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ stellt man ebenfalls aus Ceronitrat her. Man gibt zu einer heißen wäßrigen Ceronitratlösung einen Schwefelsäureüberschuß und filtriert das entstehende Produkt auf einen Glasfrittefiltertrichter ab, wäscht das so erhaltene Produkt mit heißem Wasser, trocknet bei 110° C, schwemmt gewogene Mengen dieses Produkts in Schwefelsäure von bekannter Stärke auf und oxydiert elektrolytisch. Man stellt Cerosulfatlösungen auch durch Auflösen von wasserfreiem Cerisulfat in einer bekannten Menge Schwefelsäure, die annähernd zu dem gewünschten Volumen verdünnt wird, unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd von 100 Volumprozent zum Reduzieren des Cers her, worauf man noch bis zum passenden Volumen für die elektrolytische Oxydation zu verdünnen hat. Wenn Ammoniumsalze nicht stören, kann man eins der zuletzt beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Ceronitrat-Ammoniumnitrat-Salpetersäurelösungen für die Elektrolyse benutzen. — Analyse der Lösungen: Man muß von den Lösungen während der Elektrolyse in öfteren Zwischenräumen, im allgemeinen alle ¼ Stde., Proben herausnehmen; man zieht mit einer 5 *ccm*-Pipette eine Probe, bringt sie in ein 250 *ccm*-Becherglas, verdünnt mit 100 *ccm* einer im Verhältnis 1:10 verdünnter Schwefelsäure, und titriert die Proben mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung und Ferroin als Indikator. Die Gesamtkonzentration des vorhandenen Cers bestimmt man, indem man die völlige Oxydation durch Ammoniumpersulfat anschließt und sich dabei der Methode von H. H. Willard

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 449 (1936).

und Philena Young[1]) bedient. Das so aus der Elektrolysierzelle entnommene Volumen (50—100 *ccm*) ist klein im Vergleich zum Gesamtvolumen (2000—3000 *ccm*); man hat nun das halbe Volumen der durch Musterziehen entnommenen Menge vom Gesamtausgangsvolumen der oxydierten Lösung in der Berechnung der theoretisch verbrauchten Coulombs abzusetzen. — Die Verfasser haben eine Reihe theoretischer Betrachtungen an den Anfang dieser ihrer Arbeit gestellt und belegen nun durch zahlreiche Versuche die dort gestellten Annahmen, geben eine Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse in Tabellen, die alle im Original einzusehen sind, und erwähnen noch in einer Schlußbemerkung, daß man an Stelle des Platins auch Graphit als Elektrodenmaterial verwenden könne, ferner Bleidioxyd als Anode und Bleimetall als Kathode, wenn man nur diese Ersatzmaterialien sofort nach vollendeter Oxydation wegnimmt, damit sie sich nicht in Salpetersäure oder Perchlorsäurelösungen auflösen. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Lina Keil.

Kalium. Für die Bestimmung des leichtlöslichen Kaliums in Rohsalzen geben J. Kwiatkowski und D. Längauer[2]) ein Verfahren zur Prüfung der Lösungsprozesse in Kalirohsalzen (bes. Sylvin) an, bei dem die Menge des leichtlöslichen und des ungelösten Kaliumchlorids und des in den anhaftenden Laugen enthaltenen berechnet werden kann. Hiernach werden ungefähr 300 *g* Kalirohsalz bei 100° in 600 *ccm* gesättigter NaCl-Lösung in 15 Min. gelöst. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und der Kaliumchloridgehalt sowohl im klaren gewogenen Filtrat als auch im Rückstand ermittelt, in dem außerdem noch der Wassergehalt bestimmt wird. Lina Keil.

Calcium. Für die Bestimmung von freiem Calciumoxyd eignet sich nach den Prüfungen von D. A. Nierenstein[3]) am besten die Methode von W. E. Emley[4]) sowie die von J. Zawadzki und W. Lukaszewicz[5]). Die von letzteren vorgeschlagene Phenolmethode bietet durch die einfache Herstellung von wasserfreiem reinen Phenol Vorteile gegenüber der Herstellung von reinem Glycerin und der schwierigen Herstellung von wasserfreiem Ammoniumacetat für die Titration nach Emley. Außerdem ist der Endpunkt der Titration nach der Phenolmethode besser zu erkennen als nach der Methode von Emley, bei der ferner noch mit einer Zersetzung von Calciumverbindungen während der Titration zu rechnen ist.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **79**, 360 (1930). — [2]) Przemysl chem. **22**, 426 (1938); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 763 (1940). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 1066 (1939); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1072 (1941). — [4]) Trans. Americ. Ceramic. Soc. **17**, 720 (1915); vgl. diese Ztschrft. **88**, 159 (1932). — [5]) Roczniki Chem. **11**, 154 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2788 (1931).

Die Bestimmung von geringen Calciumoxydmengen in Chromatlösungen haben N. A. Ljapunow und W. I. Nossowa[1]) durchgeführt. 100 *ccm* der Chromat-Aluminat-Lösung werden mit 5 *g* Ammoniumchlorid versetzt. Die Lösung wird mit 10%iger Salzsäure angesäuert, um das Aluminiumhydroxyd aufzulösen. Das mit 10%igem Ammoniak nochmals ausgefällte Aluminiumhydroxyd wird abfiltriert, gewaschen und in 10%iger Salzsäure gelöst. Nach Versetzen der Lösung mit 5 *g* Ammoniumchlorid wird das Aluminium nochmals mit Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat auf 200 *ccm* eingeengt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird mit Ammoniak alkalisch gemacht. Hierauf fällt man Calcium mit Ammoniumoxalat, wäscht den Niederschlag mit heißer 20%iger Schwefelsäure und titriert mit 0,1 n-Permanganatlösung. Lina Keil.

Kobalt und Nickel. Einen Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von geringen Kobaltmengen in Erzen, Konzentraten und Rückständen geben Ju. Ju. Lurje und E. M. Tal[2]). Nach der Nitritmethode fallen die Werte zu hoch aus. Die Verfasser empfehlen daher die Verwendung der langwierigeren, aber genauen Nitritmethode mit colorimetrischer Endbestimmung. Die Methode ist bei vorheriger elektrolytischer Abscheidung von Nickel und Kobalt für Reihenanalysen geeignet. Für die anschließende Bestimmung ist zur vollständigen Bildung des löslichen Komplexes von $NaFeP_2O_7$ ein Zusatz von Pyrophosphat erforderlich.

Bei der Bestimmung geringer Mengen Kobalt in Gegenwart von großen Mengen Eisen ist nach P. W. Falejew[3]) darauf zu achten, daß die Lösung 7—8% freie Essigsäure enthält. Außerdem soll bei einem Zusatz von 25 *g* einer 50%igen KNO_2-Lösung das Gesamtvolumen 100—120 *ccm* betragen. Läßt man den Niederschlag 24 Stdn. stehen, so enthält er nur noch geringe Mengen Eisen. Nach dem Lösen und Wiederausfällen führt man den Niederschlag zuerst in Co_3O_4 und dann in Sulfat über. Gegebenenfalls ist auch schon der gelbe Niederschlag von $K_3Co(NO_2)_6$ unter Benutzung eines Korrekturkoeffizienten verwertbar.

Auf eine einfache Weise bestimmt H. Wagner[4]) das Nickel in Nickelbädern. Zunächst bereitet er sich eine Standardlösung, deren Nickelgehalt gravimetrisch festgestellt wird. 10 *ccm* dieser frisch angesetzten Lösung werden in einem Meßzylinder mit 10 *ccm* NH_4Cl-Lösung und 2 *ccm* Ammoniak versetzt und mit Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt. In einen anderen Meßzylinder gleicher Höhe und Weite bringt man die zu untersuchende Lösung mit dem gleichen Zusatz und vergleicht dann die Farbtöne der beiden Lösungen miteinander. Bei dunklerem Farbton der zu prüfenden Lösung wird die Bestimmung mit

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) 8, 494 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 672 (1941). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) 8, 383 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 673 (1941). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) 8, 381 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 673 (1941). — [4]) Metall- und Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 21, 342 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 85 (1941).

9, 8, 7 *ccm* ausgeführt, bis Farbgleichheit mit der Standardlösung eintritt. Der Nickelgehalt des Nickelbades ist gleich dem Nickelgehalt von 10 *ccm* der Standardlösung. Lina Keil.

Beryllium. Zum spektralanalytischen Nachweis von geringen Berylliumkonzentrationen in Magnesiumlegierungen empfiehlt A. Beerwald[1]) die Methode von G. Scheibe und A. Rivas[2]). Man bringt zuerst die Analysenlösung auf spektralreine Kohle (0,5 *mm*) und untersucht die Intensität des Berylliumduplets 3131,06 und 3130,42 Å, nachdem nach dem Trocknen mittels des Feußnerschen Funkenerzeugers bei voller Selbstinduktion und Kapazität angeregt wurde. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 8% Aluminium erhält man nach dieser Methode bei gleicher Konzentration der Lösung gute Reproduzierbarkeit und gute Empfindlichkeit für das Duplet. Konstante Intensität wird durch eine Vorfunkzeit von 2 Min. erreicht. Dies ist auch bei der Aluminiumlinie 3050,07 Å der Fall. Dadurch kann bei Gegenwart von Aluminium das Linienpaar Be 3131,06/Al 3050,07 Å für photometrische Bestimmungen verwendet werden. Lina Keil.

Halogene. Die mercurimetrische Bestimmung des Chlor-Ions mit $Hg(NO_3)_2$ in Gegenwart von Natriumnitroprussiat ist nach E. Votoček[3]) auch in Gegenwart von Sulfiten, Thiosulfaten, Dithionaten, Sulfiden und Nitriten möglich. Votoček oxydiert mit Permanganat in saurer Lösung, wodurch der störende Einfluß dieser Stoffe beseitigt wird. In der mit Oxalsäure entfärbten Lösung wird das Cl-Ion mercurimetrisch bestimmt.

In Gemischen bestimmen J. B. Fullerton, W. J. Watkins und C. L. Graham[4]) Jodide durch deren Lösen in Wasser, Ansäuern mit Phosphorsäure und anschließende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd. Jod wird dann mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Zugabe von Kaliumjodid und Wasser titriert. Lina Keil.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Edith Nadler.

Kohlenwasserstoffe. Eine physikalische Methode zum Trocknen verflüssigter Kohlenwasserstoffe wurde von E. E. Roper[5]) auf Grund der Beobachtung ausgearbeitet, daß beim Abkühlen eines flüssigen Kohlenwasserstoffes auf — 80° bei Anwesenheit geringster Mengen Feuchtigkeit Trübungen auftreten, die beim Erwärmen auf 0°

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **45**, 833 (1939). — [2]) Angew. Chem. **49**, 443 (1936); vgl. diese Ztschrft. **107**, 357 (1936). — [3]) Chem. Listy Vědu Průmysl **31**, 500 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2592 (1938). — [4]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **27**, 417 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 192 (1939). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 414 (1937).

wieder verschwinden. Es wurde daher eine Apparatur konstruiert, bei welcher der verflüchtigte Kohlenwasserstoff bei tiefen Temperaturen durch seinen eigenen Dampfdruck filtriert wird.

In der in Abb. 3 wiedergegebenen Apparatur wird Röhre D mit Glaswolle versehen, die als Filter für die Eisteilchen verwendet wird; dann erst wird die Apparatur fertig zusammengesetzt. In dem Gefäß B (Volumen ungefähr 150 *ccm*) wird der von Luft befreite Kohlenwasserstoff kondensiert, bei gleichzeitiger Evakuierung der ganzen Apparatur mittels einer Quecksilberpumpe; Röhre D wird nun gekühlt, wobei die Temperatur des Kühlbades nicht niedriger zu sein braucht als der Gefrierpunkt der zu trocknenden Substanz. Nun erfolgt vorsichtiges Anwärmen in der Röhre B, sodaß nur langsame Verdampfung erfolgt und abermalige

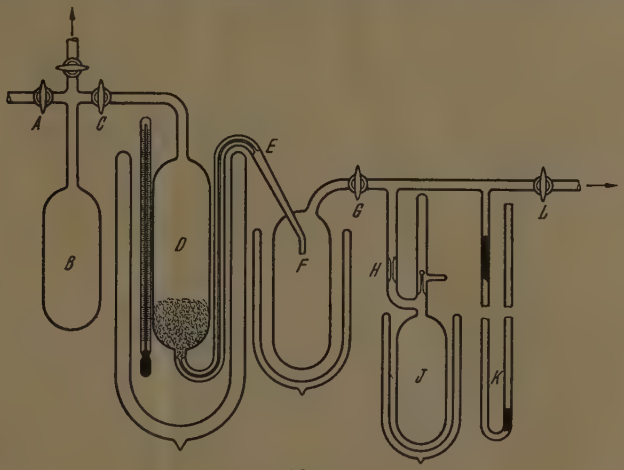


Abb. 3.

Verflüssigung in D eintritt. Jetzt wird Röhre F (Volumen ungefähr 100 *ccm*), in der meist die endgültige Verflüssigung und schließliche Verfestigung eintritt, mittels flüssiger Luft gekühlt; durch die eintretende Druckdifferenz wird nun die Flüssigkeit aus D nach F hinüberfiltriert. Sobald ein kontinuierlicher Strom nach F fließt, wird nun J mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlt, während das Kühlbad von D entfernt wird. So findet nun Destillation von F nach J statt, doch muß man gegen Ende des Prozesses J auf tiefere Temperatur bringen als D. Die rasche Entleerung von D empfiehlt sich überhaupt, da nach vollständigem Verdampfen der Flüssigkeit aus B keine entsprechenden Druckdifferenzen mehr vorhanden sind, und das Überströmen von Flüssigkeit von D nach F praktisch aufhört; so muß man entweder einen Substanzrest belassen, oder den letzten Rest mittels eines inerten Gases übertreiben. Sobald nun J gefüllt ist, stellt man flüssige Luft unter D, F und J, öffnet Hahn L zur Pumpe und schmelzt J bei H im Vakuum ab.

Man verarbeitet Mengen von 75—500 *ccm* je nach der Größe des Filtriergefäßes. Aus den angeführten Ergebnissen geht hervor, daß man auch bei Temperaturen, die bedeutend tiefer als — 80° C liegen, arbeiten kann; doch muß man dabei die Kühlbäder, die man zur Kühlung von D verwendet, mit flüssiger Luft bereiten. Bei geringer Löslichkeit von Wasser in dem zu filtrierenden Kohlenwasserstoff sind die Resultate dieser Arbeitsweise gut, die erhaltenen Kohlenwasserstoffe zeigen weder bei der Filtrationstemperatur noch bei tieferen Temperaturen Trübungen, sind also von nur mehr sehr geringem Wassergehalt. Bei Kohlenwasserstoffen, die bei über 50° C sieden, muß man, um den notwendigen Druck zu erhalten, mit einem inerten Gasstrom arbeiten, da der eigene Dampfdruck zu gering ist.

Über die diazometrische Methode zur Bestimmung von Dienkohlenwasserstoffen haben A. P. Terentjew, Je. W. Winogradowa und G. D. Galpern[1]) ausgedehnte Versuche angestellt. Vor allem wurde genau untersucht, ob die Reaktion von Kohlenwasserstoffen von dem Vorhandensein konjugierter Systeme abhängt, bzw. welche Typen von Kohlenwasserstoffen sich mit Diazoverbindungen umsetzen. Es wird eine Reihe von Verbindungen aufgezählt, aus deren Natur sich erkennen läßt, daß Dienkohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen besonders zur Kupplung befähigt sind, bzw. daß die Kupplungsfähigkeit anscheinend auf diese beschränkt ist. (Es wird auch ausgeführt, daß aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehreren Methylgruppen besonders leicht kuppeln.)

Für die Herstellung der Diazoniumlösung — man verwendet diazotiertes p-Nitranilin, das mit β-Naphthol titriert wird — geben die Verfasser folgende Vorschrift an:

28 *g* reines p-Nitranilin werden in 90 *ccm* konz. Salzsäure und 180 *ccm* 70%iger Essigsäure unter Eiskühlung mit 16,5 *g* Nitrit in 100 *ccm* Wasser diazotiert; nach 30 Min. wird die salpetrige Säure durch Zusatz von Harnstoff zersetzt, die Lösung auf 2 *l* verdünnt, filtriert und auf Eis aufbewahrt. Findet eine Reaktion statt, so bildet sich ein gelber bis rotbrauner Niederschlag oder es treten Orangefärbungen auf, außerdem macht sich bald eine Abnahme des Titers der Diazolösung gegen β-Naphthol bemerkbar.

In einer zweiten Arbeit wenden A. P. Terentjew, Je. W. Winogradowa und A. D. Galpern[2]) zur Bestimmung von individuellen Kohlenwasserstoffen folgende Methodik an:

Man trägt zur Herstellung der Diazoniumsalzlösung 6 *g* p-Nitranilin in 30 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm* Eisessig ein, fügt hierauf unter Eiskühlung eine Lösung von 3,5 *g* Natriumnitrit in 18 *ccm* Wasser hinzu, zerstört nach 30 Min. die salpetrige Säure durch Harnstoffzusatz, füllt auf 300 *ccm* auf und filtriert. Zur Ausführung der Reaktion verwendet man 200—250 *ccm* der titrierten Diazoniumsalzlösung mit der Lösung

[1]) Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. **6**, 235 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1628 (1937). — [2]) Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. **6**, 243 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1628 (1937).

des Kohlenwasserstoffs in Essigsäure, füllt auf 300 *ccm* auf und schüttelt das Gemisch 1 Stde. auf einer eisgekühlten Vorrichtung; dann wird gegen 0,1 n-β-Naphthollösung titriert. Es werden noch Versuche mit 2,3-Dimethylbutadien-1,3 und Cyclohexadien-1,3 genauer beschrieben. Die Möglichkeit der Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffe in Gemischen mit Cyclohexan, Heptan usw. wird erwähnt.

Dieselben Autoren[1]) haben sich in einer dritten Arbeit auch eingehender mit der Bestimmung von Dienkohlenwasserstoffen in Pyrolysebenzin beschäftigt; es wurden mittels der oben beschriebenen Methode die Dienkohlenwasserstoffe im Spaltbenzin der Dubrowy-Anlagen bestimmt. Man konnte nach Analyse enger Fraktionen den Gehalt an Dienkohlenwasserstoffen ziemlich genau angeben, während sich bei größeren Fraktionen eine Dienzahl bestimmen ließ, die man in die Jodzahl umrechnete unter Anwendung des Faktors:

1 *ccm* 0,1 n-β-Naphthol = 0,05077 *g* Jod.

Die Bestimmung des Grades der Ungesättigtheit von Kohlenwasserstoffen nach der Methode von H. P. Kaufmann[2]) haben G. D. Galpern und Je. W. Winogradowa[3]) näher untersucht. Die Kaufmannsche Methode zur Bestimmung der Jodzahl durch Brom und Natriumbromid in Methanol erfordert reinstes Methanol (Kahlbaum). Nach einer gewissen Stabilisierungsperiode, innerhalb derer der Titerabfall geringer ist als selbst bei stabilisierten Chloroformlösungen, sind die Methanollösungen 100mal stabiler als die Chloroformlösungen von Brom. Die Übereinstimmung mehrerer Kohlenwasserstoffanalysen ist bei der Kaufmannschen Methode sehr gut. Es wird dann das Verhalten verschiedener Substanzen beschrieben; es zeigt sich, daß nach 10 Min. die Bromaddition bei fast allen Kohlenwasserstoffen beendet ist. Als Optimum wird ein Bromüberschuß von 60% bezeichnet; die Einwage beträgt 0,0005 Mol. Kohlenwasserstoff, die Einwirkungszeit 10—15 Min.

Ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung von höheren Diolefinen, das auf der Rücktitration des Maleinsäureanhydrids bei der Bestimmung der Dienkohlenwasserstoffe durch Addition des Maleinsäureanhydrids beruht, wurde von G. Djatschkow und M. Jermolowa[4]) beschrieben. Man verfährt folgendermaßen:

4—5 *g* Maleinsäureanhydrid werden in 100 *ccm* Toluol über Natrium destilliert gelöst. Man gibt nun in eine Ampulle von ungefähr 20 *ccm* Fassungsraum 10 *ccm* der titrierten Lösung und 0,1—0,4 *g* Substanz (Hexylen-Hexadien-2,4), schmelzt zu und erhitzt ungefähr 4 Stdn. auf 95—100°. Die Lösung wird fünfmal mit heißem Wasser gewaschen und die wäßrige Lösung mit Lauge titriert. Sind mehrere Diolefinhomologe anwesend, so muß man das Ergebnis durch die „Maleinzahl" ausdrücken.

---

[1]) Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. **6**, 249 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1629 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **75**, 472 (1928). — [3]) Chem. festen Brennstoffe (russ.) **8**, 384 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 133 (1938). — [4]) Caoutchouc and Rubber (russ.) 1937, Nr. 3, 24; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2565 (1937).

Durch fraktionierte Verbrennung ist es nach W. A. Karshawin, A. G. Leibusch und E. A. Klewke[1]) möglich, die Bestimmung kleiner Konzentrationen Methan in Gasen durchzuführen. Mengen von 0,0—1,6% Methan neben Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Stickstoff sind je nach der vorhandenen Methanmenge in ½—1 Stde. mit einem Fehler von —0,05% bestimmbar. Die Fraktionierung geschieht folgendermaßen:

1. Die Hauptmenge des Wasserstoffs und Kohlenmonoxyds wird über Kupferoxyd bei 300° zu Kohlendioxyd verbrannt; dieses wird absorbiert.

2. Die Reste Kohlenmonoxyd werden bei 300° durch Überleiten mit Luft über einen Kupferoxyd-Siliciumdioxyd-Katalysator entfernt; das gebildete Kohlendioxyd wird in Laugenkolonnen gesammelt.

3. Schließlich wird das Methan bei 900° in Anwesenheit eines Platinkatalysators verbrannt und das dabei entstehende Kohlendioxyd in vorgelegter, titrierter Baritlauge aufgefangen; der Überschuß an Baritlauge wird mit Oxalsäure und Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Über die Bestimmung von Acetylen in flüssigem Sauerstoff teilt S. N. Kasarnowski[2]) mit, daß er die gewöhnlich verwendete Methode von W. S. Tschernjak und I. I. Strishewski[3]), die im Verdampfen des Sauerstoffs mit nachfolgendem Waschen der Gase mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bestand, folgendermaßen verbessert hat:

Durch Anwendung einer besonderen Konstruktion wird die Verdampfung verlangsamt; hierauf erfolgt gründliches Waschen der Gase durch Anwendung mehrerer Waschflaschen; schließlich wird das gebildete Acetylensilber nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das in Freiheit gesetzte Acetylen mit dem Reagens nach L. Ilosvay[4]) colorimetriert. Edith Nadler.

Organische Stickstoffverbindungen. Über einige Anwendungen der Nitroprussidreaktion und eine neue Strukturformel für Harnstoff hat W. R. Fearon[5]) gearbeitet. Natriumnitroprussiat erleidet in wäßriger Lösung unter dem Einfluß von Luft und Licht spontane Oxydation und gibt in dieser Form mit Körpern Farbreaktionen, mit denen es in frisch bereiteter Form keine Reaktion eingeht; z. B.:

A. Eine 2%ige alkalische Lösung von Nitroprussiat reagiert mit nicht ionisierten SH-Gruppen oder enolisierbaren Ketonen. Die Färbungen sind säurebeständig und zeigen nach Zusatz von schwachen Säuren Farbvertiefungen (Cysteine, Phenylmethylketon).

B. In stark alkalischer Lösung geben „ketonoide" Körper, bei denen an zwei Kohlenstoffbindungen Iminogruppen stehen, Farbreaktion, die aber nach Säurezusatz ausbleiben (Cyanursäure, Kreatinine). Amide geben keine Reaktion.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 743 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1622 [1947]. — [2]) Autogene Ind. (russ.) **7**, Nr. 10, 16 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1415 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 445 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **40**, 123 (1901). — [5]) Analyst **62**, 586 (1937).

Die Reaktion mit Harnstoff verläuft folgendermaßen: 5 *ccm* einer wäßrigen Harnstofflösung (2—3%ig) versetzt man mit 3—4 Tropfen einer 10%igen Natriumhydroxydlösung, fügt hierauf 10 Tropfen einer 1%igen Lösung von Jod in Kaliumjodid hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden der Färbung. Nun fügt man 3 Tropfen einer frisch bereiteten Natriumnitroprussiatlösung hinzu, worauf nach einigen Minuten die vorhandene Gelbfärbung in eine rubinrote Färbung umschlägt (wenn genügend Harnstoff vorhanden ist). Der Test kann in etwas abgeänderter Form auch wie folgt ausgeführt werden:

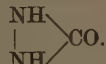
Zur Harnstofflösung, die nicht alkalisch zu sein braucht, fügt man 2—3 Tropfen einer 2%igen Kaliumpersulfatlösung; man erwärmt kurz, fügt dann das Reagens und wenig Alkali hinzu. Die Färbung erscheint hier sofort, es ist aber Vorsicht geboten, damit das Alkali das Pigment nicht zerstört; 0,2% Harnstoff können auf diese Weise noch bestimmt werden. Ammoniumsalze stören.

Diese Reaktion führt zu Überlegungen betreffs der Struktur des Harnstoffs: reagiert die Amidform, so ist der Angriffspunkt die Iminogruppe und das Produkt ist ein Carbamat.

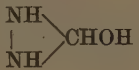
$$HO-C(NH)-NH_2 \longrightarrow NaO-CO-NH_2 + NH_3.$$

Nun gibt aber kein Carbamat eine Reaktion weder mit frisch bereitetem, noch mit oxydiertem Reagens. Die vorsichtige Oxydation von Harnstoff mit Brom in fast neutralem Medium ergab nun einen Ketonkörper, der mit frisch bereitetem Nitroprussiat sofort eine Reaktion nach dem Typus B einging (s. S. 48).

Die Hydrolyse dieses Ketons ergibt Hydrazin und Kohlendioxyd, so daß die Formel eines Hydraziketons wahrscheinlich ist:



Für Harnstoff wird, auch noch aus anderen Überlegungen heraus, in wäßriger Lösung die Formel



vorgeschlagen.

C. Cândea und E. Macovski[1]) haben eine Farbreaktion für aromatische Amine ausgearbeitet. In Anlehnung an die Reaktion von Ch. Lauth[2]), in deren Verlauf die kalte, essigsaure Lösung eines Amins (primäre, sekundäre oder tertiäre Natur des Amins spielt dabei keine Rolle) mit Bleidioxyd versetzt wird, wobei Färbungen auftreten, haben die Verfasser als oxydierendes Agens Ammoniumpersulfat verwendet und sich die in der anorganischen Chemie gern verwendete Silber-Ionenkatalyse zunutze gemacht; durch Anwendung dieses Katalysators erhält man die Farbreaktion besonders in stark verdünnten Lösungen viel rascher. Vorteilhaft verfährt man in folgender Weise bei der Ausführung der Reaktion:

[1]) Bull. Soc. chim. de France [5] 4, 1398 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. 30, 489 (1891).

Die nicht zu konz. Lösung (in konz. Lösungen entstehen sehr oft Niederschläge) des Amins in 10%iger Essigsäure versetzt man in der Kälte mit einer wäßrigen 10%igen Lösung von Ammoniumpersulfat, fügt einige Tropfen 5%ige Silbernitratlösung hinzu und erhitzt hierauf zum Sieden. Die zur Untersuchung kommenden Amine sollen, falls sie flüssig sind, durch Destillation, falls sie feste Körper sind, durch oftmaliges Umlösen weitestgehend gereinigt werden. In der Originalarbeit wird gezeigt, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen (2 *ccm* 0,01%ige Lösung von Amin in 10%iger Essigsäure mit 1 *ccm* 10%iger Ammoniumpersulfatlösung und 5 Tropfen 10%iger Silbernitratlösung) eine große Reihe von Aminokörpern durch die auftretende Farbreaktion quantitativ erfaßt werden kann. Ferner gibt die Arbeit auch Aufschluß über das Verhalten der Körper bei Änderungen der Reaktionstemperatur und der Konzentration.

C. E. M. Pugh und J. H. Quastel[1]) haben eine Mikrobestimmung von Ammoniak in Gegenwart aliphatischer Amine ausgearbeitet. Sie gehen folgendermaßen vor:

Man treibt Ammoniak und die flüchtigen Amine bei 100° in Gegenwart von Kaliumcarbonat durch Luft über und fängt die übergehenden Gase in 0,1 n-Schwefelsäure auf. Diese Schwefelsäure wird hierauf mit frischem Quecksilberoxyd behandelt, der Niederschlag abzentrifugiert und gewaschen. Dieser Niederschlag wird nun durch starke Natronlauge zersetzt und das freigewordene Ammoniak wieder abdestilliert und erneut in 0,1 n-Schwefelsäure aufgefangen. Schließlich wird das vorhandene Ammoniak mit Neßler-Reagens colorimetrisch bestimmt.

G. Toennies und Th. P. Callan[2]) haben über die Perchlorat-Essigsäuremethode bei der Aminosäuretitration gearbeitet. Es wurde der Einfluß von Wasser und Ameisensäure auf die Farbänderungen und Blindwerte bestimmt. Die Verfasser erkannten, daß kleine Mengen von Ameisensäure für die Titration von Aminosäuren, die sich in Essigsäure lösen, verwendet werden können. Ferner wird in der Originalarbeit ein Vergleich der so erhaltenen Werte mit denen aus der Formoltitration von M. S. Dunn und A. Loshakoff[3]) gebracht.

S. N. Chakravarti und M. B. Roy[4]) geben einen colorimetrischen Test für Novocain und primäre Amine an. Novocain gibt, wie alle primären Amine, mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und Salzsäure eine Farbreaktion, die wahrscheinlich auf der Bildung gefärbter Schiffscher Basen beruht. Der Test wird folgendermaßen ausgeführt:

Ein Körnchen Substanz bzw. 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird mit einem Tropfen des Reagenses versetzt, worauf gelbgrüne Färbungen entstehen.

Das Reagens wird hergestellt durch Lösen von 4 *g* p-Dimethylaminobenzaldehyd in 380 *ccm* absolutem Alkohol und 80 *ccm* konz. Salzsäure.

[1]) Biochemical Journ. **31**, 282 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1627 (1937). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **125**, 259 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3598 (1939). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **113**, 359 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 144 (1936). — [4]) Analyst **62**, 603 (1937).

Der Test ist besonders wichtig für die Bestimmung von Novocain in Cocain, das sehr häufig mit Novocain verfälscht wird, da es gegenüber anderen Fälschungsmitteln eine deutlich verschiedene Reaktion gibt.

G. St. Smith[1]) bringt eine kurze Notiz über die volumetrische Bestimmung von Semicarbazid und Aminoguanidin. Die Bestimmungsmethode bedient sich einer Abänderung der Bestimmungsmethode für Hydrazin mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat[2]). Man arbeitet folgendermaßen:

0,08 *g* Einwage werden in 50 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 20 *ccm* 5 n-Schwefelsäure versetzt und hierauf sofort mit 50 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodatlösung. Man läßt 3 Min. lang verschlossen stehen, fügt einen Überschuß an Kaliumjodid hinzu und titriert das freie Jod sofort mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung.

$$\text{I} \ldots 5\text{NRH} \cdot \text{NH}_2 + 4\text{KJO}_3 \longrightarrow 2\text{J}_2 \quad \text{II} \ldots \text{KJO}_3 + 5\text{KJ} \longrightarrow 3\text{J}_2.$$

Wenn Reaktion I abläuft, so folgt aus Reaktion II, daß die verbrauchte Menge Thiosulfat den „scheinbar" erforderlichen Jodatverbrauch angibt; der wahre Verbrauch wird durch Multiplikation mit dem Faktor 1,2 erhalten. Es zeigt also 1 *ccm* einer 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung 0,0008012 *g* Hydrazin bzw. 0,001877 *g* Semicarbazid bzw. 0,001852 *g* Aminoguanidin an.

Tatsächlich stimmen die experimentell ermittelten Werte mit den theoretischen sehr genau überein. C. Maselli[3]) verfuhr in ähnlicher Weise; er zersetzte Semicarbazid durch verdünnte Schwefelsäure, oxydierte das gebildete Hydrazin mittels Jodats, kochte hierauf das gebildete Jod weg und bestimmte den Überschuß an Jodat; die Ergebnisse waren sämtlich zu hoch.

Versuche des Verfassers, Acetonsemicarbazid nach der oben beschriebenen Weise zu bestimmen, ergaben, daß die Substanz sofort reagierte; es war hingegen nicht möglich, Aceton durch Zusatz eines Überschusses an Semicarbazid und Ermittlung des Überschusses zu bestimmen.

Über Versuche zur Titration aromatischer Amine mit salpetriger Säure berichten J. Phillips und A. Lowy[4]). Besonderer Wert wurde auf die Bestimmung von Triaminoverbindungen gelegt, die unter Tierkohlezusatz in Wasser gelöst und aus dem Filtrat durch Einleiten von Salzsäuregas als Hydrochloride ausgefällt wurden. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Alkohol-Äther und schließlich mit Äther allein gewaschen und über Kalilauge und Calciumchlorid getrocknet. Mono- und Diamine wurden durch Destillation und Krystallisation gereinigt.

Zur Titration wurde 0,1 n-Natriumnitritlösung verwendet, die sowohl mit Anilinhydrochlorid und Sulfanilsäure als auch mit Kaliumpermanganat gestellt wurde.

Die Arbeitsweise ist folgende: Eine abgewogene Menge Amin bzw. Aminhydrochlorid wird in einer Erlenmeyer-Schlifflasche in 100 *ccm*

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1937, S. 1325. — [2]) W. C. Bray und E. J. Cuy, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 858 (1924); vgl. diese Ztschrft. **65**, 471 (1924/25). A. Kurtenacker und H. Kubina, diese Ztschrft. **64**, 388 (1924). — [3]) Gazz. chim. ital. **35**, I, 267 (1905). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 381 (1937).

Wasser, die 10 *ccm* konz. Salzsäure enthalten, gelöst. Bei einer Temperatur von 20—23° C fügt man tropfenweise (maximal 2 *ccm* je Minute) so lange Natriumnitritlösung zu, bis 1 Tropfen der Versuchslösung Kaliumjodid-Stärkepapier sofort blau färbt. Man verstöpselt die Flasche, läßt unter gelegentlichem Schütteln 15 Min. stehen und titriert dann den Überschuß an Natriumnitrit mit 0,1 n-Anilinhydrochlorid- oder 0,1 n-Sulfanilsäurelösung zurück bis zum Bestehenbleiben einer schwachen Endfärbung. Ist nach dem Ablauf von 15 Min. kein Überschuß an salpetriger Säure vorhanden, so fügt man weitere 2 *ccm* obiger Natriumnitritlösung zu und titriert nach Ablauf weiterer 15 Min. Der Verlust an salpetriger Säure beim Stehen bei Zimmertemperatur unter obigen Bedingungen ergab sich für 2 *ccm* 0,1 n-Natriumnitritlösung zu 0,2 *ccm*. Da der gewöhnliche Überschuß 2 *ccm* Natriumnitritlösung ist, muß man vor der Berechnung 0,2 *ccm* vom Gesamtverbrauch in Abzug bringen. Es zeigte sich, daß die Erhöhung der Salzsäurekonzentration den Verlust an salpetriger Säure erhöht.

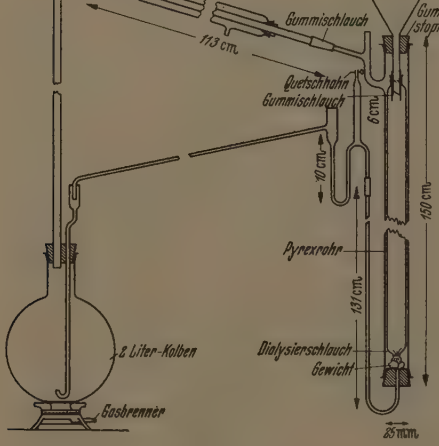


Abb. 4.

Es wird eine Tabelle mit den Analysenergebnissen mitgeteilt; eine Reihe von Substanzen liefert sehr gute Ergebnisse, 2, 4, 6-Triaminochlorbenzol läßt sich nur unter Zusatz von Alkohol und unter Erhöhung der Salzsäurekonzentration quantitativ bestimmen. m-Phenylendiamin gibt gute Resultate, o- und p-Phenylendiamin werden nur zur Hälfte titriert. 1, 3, 5-Triaminobenzol gibt richtige Werte, während 1, 2, 4-Triaminobenzol nur ungefähr 50% der Theorie ergibt.

F. W. Bernhart, L. E. Arnow und A. C. Bratton[1]) bringen genaue Angaben über eine Schnellmethode zur Dialyse von Protein. Um die lange Zeitdauer, die zur Entfernung der letzten Reste anorganischer Ionen von Proteinen im letzten Stadium der Reinigung nötig ist, zu verkürzen, haben die Autoren folgenden Weg eingeschlagen: Durch Dialyse wird die Konzentration an Salzen weitestgehend herabgesetzt, und die nun verbleibenden Ionenreste werden durch Elektrodialyse vollkommen entfernt. Die Apparatur für die gewöhnliche Dialyse wird durch Abb. 4 wiedergegeben.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 387 (1937).

Die Membran befindet sich in einer Pyrexglasröhre von 2,5 *cm* Durchmesser und 150 *cm* Länge; sie ist an ihrem oberen Ende an einem Trichter befestigt, das untere Ende ist mit einer Schnur fest zugebunden und durch ein 50 *g*-Gewicht beschwert. Aus einem 2 *l*-Pyrexkolben wird Wasser durch ein seitliches Ansatzrohr der Pyrexröhre zu der Membran destilliert, das, nachdem es die Proteinlösung umspült hat, wieder in das Destillationsgefäß zurückfließt. Das Entleeren des Dialysierschlauches geschieht durch Heben des unteren Endes der Glasröhre durch den Trichter. Sobald das zurückfließende Wasser nur mehr eine schwache Reaktion auf anorganische Ionen zeigt, wird die Destillation unterbrochen. Bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 1200 *ccm* je Stunde ist das Dialysierwasser alle 3 bis 5 Min. vollständig ausgewechselt. Verbleibt die Membran nach dem Entleeren in der Glasröhre und füllt man sie mit Wasser, dem man einige Tropfen Toluol zusetzt, so kann sie mindestens 2 Monate gebrauchsfähig bleiben. Bei einem Bruch der Membran wird die Proteinlösung durch höchstens 50—100 *ccm* Wasser verdünnt.

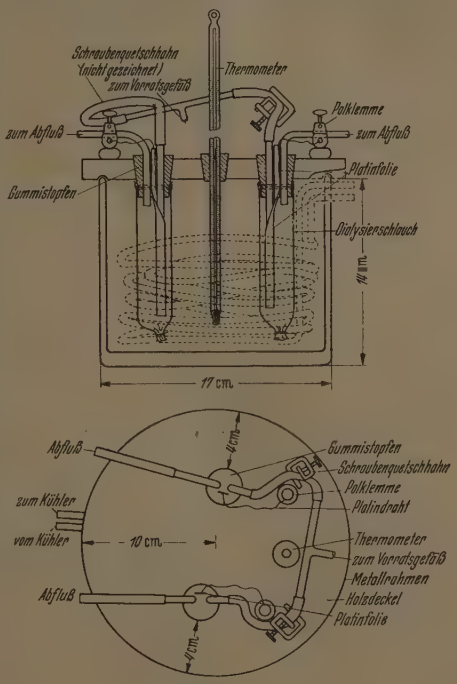


Abb. 5.

Die Elektrodialyse wird nun folgendermaßen durchgeführt:

Aus Abb. 5 ersieht man, daß aus einem Gefäß angegebener Dimensionen, in das die Proteinlösung gefüllt wird, zwei Dialysierschläuche (mit einem Durchmesser von 2,2 *cm*) hängen. Diese Membranen sind an zweifach durchbohrten Gummistopfen befestigt und unten fest abgebunden. Durch diese Stopfen werden auch noch Platinfolien (8 . 0,1 . 130 *mm*) eingeführt und ferner zwei Glasröhren zum Zu- und Ableiten von destilliertem Wasser; dann werden die Stopfen fest in den hölzernen Deckel eingesetzt. In dem Dialysiergefäß befindet sich auch noch ein Glasrohr von ungefähr 6 *mm* Durchmesser, das zu einer Kühlschlange gebogen ist. Die Proteinlösung wird in das Gefäß gegossen, mit Toluol überschichtet und an die Elektroden eine Spannung von 110 Volt angelegt; um diese Elektroden läßt man ungefähr 400 *ccm* Wasser je Stunde fließen. Man

kühlt mit Leitungswasser und dialysiert so lange, bis keine anorganischen Ionen mehr nachgewiesen werden können. Zur Kontrolle kann man auch noch mittels eines Ampèremeters und eines Voltmeters die Leitfähigkeit gleicher Mengen destillierten Wassers und Proteinlösung vergleichen.

Als Beispiel wird eine Lösung von Eieralbumin angeführt: 350 *ccm* Lösung, die 9 *g* Ammoniumsulfat $[(NH_4)_2SO_4]$ und 35 *g* Eieralbumin enthielten, gaben nach 14stündiger Dialyse eine schwache Sulfatreaktion und eine Volumzunahme auf 600 *ccm*. Nach 48stündiger Dialyse betrug das Volumen 640 *ccm*, und die Leitfähigkeit der Lösung war gleich der Leitfähigkeit von destilliertem Wasser.

P. Duquenois und Mlle. Faller[1]) haben die bereits von O. T. Christensen[2]) beobachtete und sehr genau untersuchte Bildung von Reineckaten aus organischen Basen und Alkaloiden genauestens präzisiert und in einer Arbeit Untersuchungen und Bestimmungen stickstoffhaltiger organischer Basen und Alkaloide mittels Reineckesalz darüber berichtet. Nach den Beobachtungen von Christensen nimmt die Löslichkeit der aus den Aminen und dem Reineckesalz $[(Cr(NH_3)_2 . (SCN)_4]NH_4H_2O)$ gebildeten Niederschläge vom primären Amin zum quaternären Salz stark ab. Duquenois und Faller teilten die zur Umsetzung kommenden organischen Verbindungen in drei Gruppen:

a) Solche Substanzen, die mit Reineckesalz in wäßriger Lösung sofort Niederschläge geben, z. B. quaternäre Salze, tertiäre Amine, aliphatische sekundäre Amine, Anilin (jedoch geben Monomethyl- und Dimethylanilin rascher eine Fällung als Anilin selbst) usw., ferner eine Reihe von stickstoffhaltigen, heterocyclischen Verbindungen als Salze, bei denen manchmal zum Eintritt der Reaktion 1 Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt werden muß, ferner geben alle untersuchten Alkaloide und die Proteide sofort Niederschläge, die auch größtenteils quantitativ sind.

b) Pepton, Guanidin, Phenylhydrazin, primäre aliphatische Amine und eine Reihe anderer Substanzen werden durch Reineckesalz nur langsam gefällt.

c) Nitro- und Halogenkörper, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. geben überhaupt keine Reineckate, ebenso nicht die Purinkörper und noch viele angeführte Substanzen. Es scheint überhaupt, daß auftretende saure Funktionen im Molekül imstande sind, einer vorhandenen Aminogruppe die Fähigkeit zur Reineckatbildung zu nehmen. Waren die untersuchten Körper in Wasser unlöslich, so wurde die Reaktion in alkoholischer Lösung untersucht, wobei sich aber dieselben Ergebnisse zeigten. Ein grundlegender Unterschied war zwischen α- und β-Aminosäuren mit primärer NH_2-Gruppe zu bemerken; während α-Säuren keinerlei Niederschlag gaben, bildeten die β-Säuren schwerlösliche Reineckate. Von therapeutischer Bedeutung ist noch, daß außer allen anderen organischen Arsenderivaten nur Acetylarsan und Arsaminol sofort Niederschläge geben, was eine Unterscheidungsmöglichkeit be-

[1]) Bull. Soc. chim. de France [5] 6, 998 (1939). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 45, 356 (1892).

deutet. Dieses Ergebnis deckt sich mit obigen Beobachtungen über die gute Fällbarkeit von Diäthylaminen und Diäthylaminalkohol.

Die Arbeitsvorschrift wurde in Abänderung der Angaben von E. Kahane[1]) folgendermaßen ausgearbeitet:

a) Man arbeitet mit 4%iger Reineckesalzlösung, die man erhält, indem man in der Wärme löst und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte filtriert.

b) Die Niederschläge fallen am vollständigsten bei 0°, Neutralsalze stören nicht; 1% Gehalt an Ammoniumchlorid ist von Vorteil, höhere Gehalte zerstören anscheinend das gebildete Reineckat. Zusatz eines Tropfens verdünnter Säure erweist sich vorteilhaft für quantitative Fällungen (ein p_H-Wert von 4—4,5 gibt meistens ein Maximum an Fällung). Längeres Stehenlassen als 2 Stdn. verringert meistens die Ausbeute an Reineckat (eine Ausnahme bildet Spartein, das man günstigerweise bis zu 15 Stdn. stehen läßt).

c) Es empfiehlt sich, die Fällungen in Bechergläsern auszuführen, um die Niederschläge besser sammeln zu können.

d) Da die meisten Reineckate schon in kaltem Alkohol löslich sind, ist vor einem Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol abzuraten; die meisten Reineckate sind auch in Aceton leicht löslich.

e) Die meisten Reineckate sind in Äther unlöslich, daher ist Auswaschen mit Äther zu empfehlen.

f) Zur Trocknung wird empfohlen, 6—8 Stdn. im Exsiccator über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stehen zu lassen, dann weitere 8 Stdn. bei 40° zu trocknen. Höhere Trockentemperaturen haben teilweise Zersetzung der Niederschläge zur Folge.

g) Zur Filtration wird statt Filtrierpapier eine gewogene Glasfritte empfohlen; sollte die Bestimmung in Form von Cr_2O_3 erfolgen, so wurde für die Filtration und Veraschung ein Filtertiegel aus Alundum genommen. Stickstoffbestimmungen wurden nicht durchgeführt.

Mit der oben angeführten Arbeitsweise wurden 20 Stickstoffbasen und 30 Alkaloide bearbeitet und die Versuchsergebnisse mit den Ergebnissen anderer Bestimmungsmethoden, besonders der der Silicium-Wolframsäuremethode verglichen. Manche Reineckate sind viel zu leicht löslich, um quantitativ bestimmt werden zu können; zur Bestimmung von Narcotin, z. B. müßte mit einem Korrekturfaktor gearbeitet werden, der der Löslichkeit des Reineckats in Wasser Rechnung trägt. Eine Reihe anderer Körper hingegen, z. B. Atropin, Cocain, Chinin, Morphin und viele andere, geben nach der Reineckatmethode sehr genaue Resultate. Ebenso liefern Pilocarpin, Trigonellin und auch Brucin, die nach anderen Methoden nur ungenau bestimmt werden können, genaue Ergebnisse. (Die Originalarbeit gibt hier über das spezielle Verhalten einiger Alkaloide sehr genaue Angaben.)

Je nach der Anzahl der vorliegenden basischen Stickstoffatome tritt überhaupt erst Reaktion ein bzw. werden ein oder mehrere Mole Reineckesalz an das Alkaloid gebunden. Durch Krystallwassergehalte der

[1]) Journ. Pharm. Chim. [8] 22, 254 (1935).

Reineckate, die manchmal erst bei höheren Temperaturen verschwinden, treten öfters verschiedene Versuchsresultate auf.

Als einer gravimetrischen Bestimmungsmethode hängt dieser Bestimmung noch der Nachteil an, daß von Fall zu Fall verschiedene Auswasch- und Trocknungsbedingungen versuchsmäßig festgelegt werden müssen. Außerdem erfordert das Wägen von Mengen, wie sie in der Toxikologie auftreten, unbedingt eine Mikrowaage, da es sich hier ja stets nur um Mikromengen handelt. Es wurde daher eine colorimetrische Methode ausgearbeitet, bei der die Farbe des Filtrates der Probesubstanz mit der Farbe der Reagenslösung verglichen und aus der Differenz der Gehalt an organischer Base errechnet wird. Für die titrierte Lösung wurde ein Gehalt von 7,95 *mg/ccm*, der in einfachem rechnerischen Verhältnis zum komplexen Anion steht, festgesetzt. Bei Substanzen, die unvollständig gefällt werden, kann man auch eine Lösung mit 15,9 *mg* Gehalt anwenden. Die Methode bewährt sich sehr gut bei kleinen Mengen von Alkaloiden (1—3 *mg*), der Fehler beträgt dabei $\pm$ 6%, wenn man unter den normalen Bedingungen der Colorimetrie arbeitet. Die Lösungen müssen immer frisch sein und dürfen keine SCN-Reaktion geben. Der Vergleich der aus dem Lambert-Beerschen Gesetz sich ergebenden Kurven für die Komplexverbindung mit den experimentell gemessenen Werten ergibt gute Übereinstimmung bei kleinen Konzentrationen.

Die Unterscheidung einiger organischer Stickstoffbasen durch Bestimmung der Schmelzpunkte oder Löslichkeiten ist nicht möglich, doch konnten durch Beobachtung der Krystallformen genaue Bestimmungen durchgeführt werden; man kann so 1 Teil Brucin neben 500 Teilen Strychnin bestimmen und ebenso 1 Teil Strychnin neben 10000 Teilen Brucin, da die beiden Reineckate sehr unterschiedlich im Aussehen sind (es wird in der Originalarbeit eine Reihe von Reaktionen genannt, die alle zu Bestimmungszwecken Anwendung finden, die aber alle viel zu wenig empfindlich sind). Ebenso sind Benzoylecgonin, Ecgonin, Methylecgonin und Cocain, von denen die drei erstgenannten Produkte als Zersetzungsprodukte des Cocains von besonderem Interesse sind, leicht unterscheidbar. Morphin kann neben den anderen Opiumalkaloiden, da es als einzige Substanz sehr bald gut ausgebildete Krystalle (Rhomben) bildet, gut bestimmt werden; alle anderen Opiumalkaloide werden in wäßriger Lösung amorph gefällt.

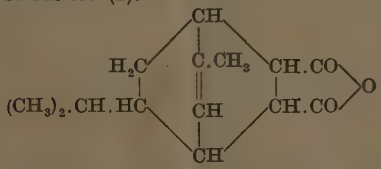
C. Krauz und J. Štěpánek[1]) bringen einen Beitrag über die Bestimmung von Tetranitromethan. Die bekannten Methoden von A. Baillie, A. K. Macbeth und N. I. Maxwell[2]) und Erich Schmidt[3]) versagen bei Anwesenheit von aromatischen Nitroverbindungen. Die Verfasser untersuchen die Umsetzung von Tetranitromethan mit Kaliumjodid[4]) in wäßriger Lösung, die bei saurer und neutraler Reaktion zur Bestimmung von Tetranitromethan verwendet werden kann. Man führt die Reaktion folgendermaßen durch:

[1]) Chem. Obzor **12**, 81 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2875 (1937). — [2]) Journ. Chem. Soc. London 1920, S. 880. — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 400 (1919). — [4]) Chem. Obzor **11**, 153 (1936).

0,015—1 *g* Tetranitromethan schüttelt man mit 20 *ccm* einer 10%igen Kaliumjodidlösung, bis alle Öltropfen verschwunden sind. Nach 1 Stde. wird mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke titriert. Im neutralen Medium ist der Verlauf der Reaktion genau stöchiometrisch, im sauren Medium finden Nebenreaktionen statt. Der Mehrverbrauch an Kaliumjodid nimmt mit steigender Acidität zu, ist für jede bestimmte Säurekonzentration konstant und beträgt je Kubikzentimeter 0,1 n-Schwefelsäure 0,0126 *g* Jod. Im natriumhydrogencarbonatalkalischen Medium ist der Jodverbrauch infolge schwacher Hydrolyse geringer. Die besten Resultate erhält man im neutralen Medium bei einer Analysendauer von 4—6 Stdn. Alkoholzusatz beschleunigt die Reaktion, doch werden die Resultate durch teilweise Oxydation des Alkohols, die durch Kaliumjodid katalysiert wird, verschlechtert. Man bedient sich vorteilhaft folgender Arbeitsweise:

Man löst 2 *g* Kaliumjodid in 20 *ccm* 96%igem Alkohol und 1,5 *ccm* Wasser, fügt dieser Lösung 10 *ccm* einer Lösung von 0,5—1,2 *g* Tetranitromethan in 100 *ccm* Alkohol zu, schüttelt gut um, läßt 10—15 Min. stehen, und titriert nun das Jod mit Natriumthiosulfat. Die Genauigkeit beträgt 0,2% der Theorie. Die Analyse muß bei künstlichem Licht durchgeführt werden. Edith Nadler.

Ätherische Öle. d- und l-α-Phellandren lassen sich nach O. Diels und K. Alder[1]) leicht als Maleinsäureanhydridverbindungen nachweisen. Auf dieser Basis hat A. J. Birch[2]) den Nachweis und die Bestimmung von α-Phellandren in ätherischen Ölen ausgearbeitet. Man geht in der Weise vor, daß man das zu untersuchende Öl mit einer Lösung von Maleinsäureanhydrid in Aceton vermischt, nach 30 Min. mit Wasserdampf destilliert und den verbleibenden Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert (I).



(I)
aus aktivem α-Phellandren
Fp. 126—127°

d,l-α-Phellandren dürfte schwer nachweisbar sein, da die inaktive Verbindung (I) schwerer krystallisiert, während l-α-Phellandren in 0,05 *ccm* Bitterfenchelöl noch sicher nachweisbar ist. Konjugierte Diene, die mit Maleinsäureanhydrid reagieren, stören natürlich. Wenn die vorliegenden Mengen nicht zu gering sind, erfolgt die Bestimmung des α-Phellandrens am besten durch die Ermittlung des Ölanteils nach der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid durch direkte Ablesung oder nach der Wasserdampfdestillation.

---

[1]) Ann. der Chem. **460**, 98 (1928); vgl. diese Ztschrft. **116**, 460 (1939). — [2]) Journ. Proc. Roy. Soc. New South Wales **71**, 54 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4250 (1937).

Die Prüfung von ätherischen Ölen durch Messung der Ultraviolettabsorption haben D. Van Os und V. Dykstra[1]) durchgeführt. Durch genaue Messung der Ultraviolettabsorption von ätherischen Ölen haben die Verfasser Kurven erhalten, die bei reinen Ölen verschiedenster Herkunft nur sehr geringe Unterschiede zeigten; Zusätze von Verfälschungsmitteln hingegen veränderten die Kurvenformen sehr stark, Es werden die Kurven für eine Reihe von reinen und verfälschten Ölen angegeben.

Die chemische Analyse als Wertmesser für ätherische Öle wurde von I. Herold[2]) angewendet. Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung über die Auswertung der chemisch erhaltenen Daten und führt nur ganz kurz zwei analytische Maßnahmen an:

a) Die Dichtebestimmung und auch die Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol werden nunmehr besser bei 20^0 als — wie früher — bei 15^0 durchgeführt. Die sich ergebenden geringeren Dichten sind durch den Wert von 0,00075 als Dichtedifferenz für die Gradeinheit leicht umzurechnen.

b) Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird ohne weiteren Lösungsmittelzusatz 0,5 n-Kalilauge verwendet, deren Menge und Verseifungsdauer festgelegt sind. Ein Blindversuch ist notwendig, um den Alkaliverbrauch durch das Glas zu bestimmen. Die Ausführungsvorschriften müssen genau eingehalten werden, um Vergleichswerte zu erhalten.

Die besonderen chemischen Prüfungen sind je nach den vorliegenden Einzelindividuen sehr verschieden, und die Angabe der angewendeten Untersuchungsmethode ist daher wichtig, da hierbei verschiedene Arbeitsweisen auch sehr verschiedene Ergebnisse zeitigen können. Zur Auswertung der analytischen Ergebnisse sagt der Verfasser, daß eine „Sammlung statistischer Grenzwerte" als Normen Anwendung finden kann, in die sich fast alle Öle einfügen lassen; daher kann ein Öl, das den Anforderungen nicht entspricht, ruhig beanstandet werden. (Manchmal zeigen aber auch reine Öle Diskrepanzen.) Die Prüfung kann daher folgendes ergeben:

1. Das untersuchte Öl entspricht den analytischen Anforderungen oder
2. die Übereinstimmung zwischen Analysenergebnissen und gefundenen Werten ist so schlecht, daß der Verdacht einer Verfälschung nahe liegt, doch ist eine solche unbedingt durch neuerliche Untersuchung zu beweisen. Jedenfalls ist die chemische Untersuchung nur ein Hilfsmittel bei der Beurteilung der Öle, da über den wichtigsten Faktor, die Feinheit des Aromas, überhaupt keine Angaben gemacht werden kann.

Edith Nadler.

Organische Farbstoffe. D. Reichinstein[3]) hat, auf Überlegungen bezüglich des „elektropolaren" Charakters vieler Adsorptionsvorgänge fußend, eine mikrochemische Methode zur Bestimmung des

[1]) Journ. Pharm. Chim. [8], **25**, 437, 485 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1095 (1937). — [2]) Seifensieder-Ztg. **64**, 1008 (1937). — [3]) Helv. Chim. Acta **20**, 882 (1937).

Aciditätscharakters der organischen Farbstoffe angegeben. Die ursprüngliche Anschauung, daß es sich bei der Adsorption an der Oberfläche von festen Körpern und von Flüssigkeiten um analoge Vorgänge handle, war von L. Michaelis und P. Rona angezweifelt worden, da sie zeigen konnten, daß saure, feste Stoffe vorwiegend basische Farbstoffe aus ihren Lösungen adsorbieren und umgekehrt basische feste Stoffe vorwiegend saure Farbstoffe ihren Lösungen entziehen. Der Verfasser ging nun, sich auf diese Beobachtungen stützend, so vor, daß er in ein Probe-röhrchen zuvor Harnstoff (Schmelzpunkt 132,7°; d = 1,335) und darauf Stearinsäure (Schmelzpunkt 69,3°; d = 0,94) einschmolz. Legt man nun auf diese beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten ein Körnchen der zu untersuchenden Substanz, so färbt ein basischer Farbstoff die Stearinsäureschicht, während ein saurer Farbstoff die Harnstoffschicht anfärbt. Diese Prüfungsmethode ist nur im mikrochemischen Bereich brauchbar, da bei Anwendung größerer Mengen beide Schichten gefärbt werden. Auch an anorganische Substrate gebundene Farbstoffe können so geprüft werden. In ähnlicher Art kann auch die Trennung von Farbstoffgemischen durchgeführt werden.

Die katalytische Reduktion einiger Azokomponenten und die Anwendung dieser Reaktion auf die Identifizierung von Azofarbstoffen haben W. F. Whitmore und A. Revukas[1]) ausgearbeitet. Die Bestimmungsmethode arbeitet mit Raneynickel[2]) als Katalysator, der nach W. Covert und H. Adkins[3]) dargestellt wird. Die bei der Spaltung gebildeten basischen Produkte werden hierauf identifiziert. Die zu untersuchenden Substanzen müssen in dem gewählten Lösungsmittel, das vorteilhaft neutral oder schwach alkalisch ist, vollkommen löslich sein. Mineralsäuren hindern die Absorption des Wasserstoffes, während kleine Mengen Alkali sie beschleunigen. Für sulfonierte Körper wird Wasser als Lösungsmittel empfohlen. Mengen von 10 *g* genügen nach den Angaben der Verfasser für die Bestimmungen vollauf.

Ausführung der Bestimmung: Jene Menge Azokörper, die in 125 *ccm* Lösungsmittel vollkommen löslich ist, wird je 0,01 Mol. Substanz mit 3—5 *g* Raneynickel geschüttelt und die Hydrierung im Burgess-Parr-Apparat entweder bei 3 Atm. Druck und Zimmertemperatur oder bei 1 Atm. Druck im Burgess-Parr-Schüttelapparat ausgeführt, wobei der Wasserstoff aus einer 200 *ccm*-Bürette entnommen wird. Nach 1 Stde. oder wenn keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet, wird rasch vom Nickel abfiltriert und für gewöhnlich eines der beiden Reaktionsprodukte mit Äther extrahiert, das zweite Produkt mit Salzsäuregas gefällt. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes ist ein Kriterium für die Reinheit des vorliegenden Azokörpers. Bei Atmosphärendruck ist die Spaltung quantitativ, bei 4 Atm. Druck scheint dies nicht ganz der Fall zu sein. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung betrug der Fehler ungefähr 5%. Edith Nadler.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1500 (1937). — [2]) Siehe Chem. Zentrbl. **104**, I, 179 (1933). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4116 (1932).

Kreatinin. Eine bedeutende Verbesserung bei der Bestimmung des Kreatinins mittels des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange teilt K. Woidich[1]) mit. Die früher verwendeten colorimetrischen Methoden der Kreatininbestimmung ließen nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich genaue Wertermittlungen zu. Die neue Vorschrift gestattet, Kreatinin in einer Konzentration von 0,01—0,35 *mg* in 100 *ccm* genau zu ermitteln und arbeitet unter Anwendung des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange wie folgt: 10 *g* Würze oder Suppenwürfel werden mit 100 *ccm* n-Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft; man nimmt mit Wasser auf, gibt in einen 100 *ccm*-Meßkolben und füllt nach erfolgter Lösung zur Marke auf; 10 *ccm* der Lösung werden nun mit 0,5 n-Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Hierauf neutralisiert man 25 *ccm* der Lösung und verdünnt mit 50 *ccm* Wasser, gibt 1%ige Kaliumpermanganatlösung, die 2,5% Natriumchlorid enthält, in geringem Überschuß zu und entfernt diesen Überschuß mit 3%igem Wasserstoffperoxyd, das auf 100 *ccm* 1 *ccm* Eisessig enthält. (Man erkennt die völlige Entfernung des Permanganats daran, daß zwischen den Mangandioxydflocken eine gelbgefärbte, klare Lösung erscheint.) Nun wird 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, der Niederschlag noch warm abfiltriert und das Filtrat durch die heißen Waschwässer auf 200 *ccm* gebracht. Von diesem Filtrat bringt man 4 *ccm* mit 1,8 *ccm* 0,5 n-Lauge und 0,1 *ccm* gesättigter Pikrinsäurelösung in einen 100 *ccm* fassenden Meßkolben; man spült mit 2 *ccm* Wasser nach, füllt nach 50 Min. zur Marke auf und füllt nun mit dieser Lösung die Küvette des Colorimeters, während in die andere Küvette reines Wasser kommt. Die Absorption wird nach 3 Min. abgelesen. 15 Min. nach dem Ansetzen des ersten Kolbens gibt man in einen zweiten 100 *ccm* fassenden Meßkolben wieder 4 *ccm* Filtrat, 1,8 *ccm* 0,5 n-Lauge und 0,2 *ccm* gesättigter Pikrinsäurelösung und verfährt wie oben. Ebenso verfährt man nach weiteren 15 Min.; man setzt einen dritten Meßkolben mit 4 *ccm* Filtrat, den gleichen Mengen Lauge und Pikrinsäure an und bestimmt die Absorption wie bei den beiden anderen Lösungen. Die Werte der drei Ablesungen werden addiert und gehen mit diesem Wert in die Kurve ein (Abb. 6).

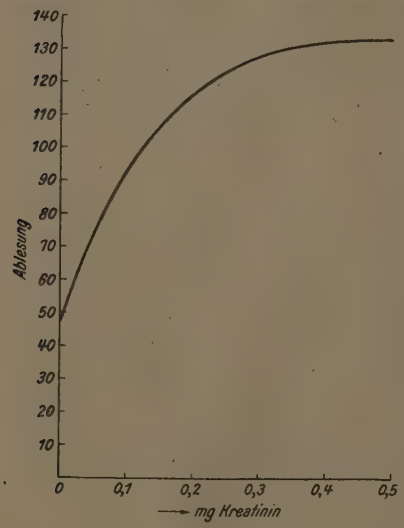


Abb. 6.

[1]) Österr. Chem.-Ztg. 41, 12 (1938).

Man erhält so eine Kurve von viel größerer Steilheit gegenüber den älteren Methoden, bei denen die gefundenen Werte in einem Koordinatensystem eingetragen wurden und nur sehr flache Kurven ergaben, die eben nur in sehr engen Konzentrationsbereichen genaue Bestimmungen möglich machten.

Über die Chemie der Jaffeschen Kreatininreaktion, die auf der Bildung gefärbter Stoffe aus Kreatinin und aromatischen Nitroverbindungen beruht[1]), hat A. Bolliger[2]) gearbeitet. Er nimmt an, daß Kreatinin durch Alkali enolisiert wird und daß die Enolform dann für die Bildung der gefärbten Produkte (Molekülverbindungen) verantwortlich zu machen ist. Als Stütze dieser Anschauung mag die bessere Löslichkeit von Kreatinin im Alkohol nach Alkalizusatz dienen, wenn auch bisher keine Salze des Enols isoliert wurden. Bolliger erhält in alkoholischem Medium aus 1 Mol Kreatinin, 1 Mol Pikrinsäure und 2 Molen Natronlauge einen orangeroten, krystallisierten Körper, der beim Versetzen mit Säuren in ein rotes Isomeres übergeht, das beim Erhitzen das gewöhnliche gelbe Pikrat liefert. Edith Nadler.

Hexamethylentetramin. Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Additionsverbindungen des Hexamethylentetramins mit Salzsäure und Calciumchlorid und einen neuen Nachweis des Hexamethylentetramins hat Yasumi Oohara[3]) beschrieben. Diese Verbindungen sowie auch neue Farbreaktionen werden zum Nachweis des Hexamethylentetramins auch in organischen Beschleunigern verwendet. Leitet man in eine benzolische Lösung von Hexamethylentetramin trockenen Chlorwasserstoff ein und verwendet dabei Methylrot als Indikator, so erhält man eine Verbindung $C_6H_{12}N_4 \cdot HCl$, die vollständig ausfällt. Sättigt man die Lösung mit Salzsäuregas, so bekommt man eine Verbindung $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HCl$, die beim Trocknen bis 40^0 stabil ist, aber bei 100^0 in das Monohydrochlorid übergeht. Es wurde auch noch eine dritte Verbindung $3\,C_6H_{12}N_4 \cdot 7\,HCl$ durch Einleiten bei 70^0 dargestellt. Mit Wasser reagieren alle drei Verbindungen sauer, nach dem Kochen neutral. Beim trockenen Verreiben reagiert das Monohydrochlorid neutral, worauf man einen Nachweis des Hexamethylentetramins gründen kann. Man fällt das Dihydrochlorid, trocknet dieses 2 Stdn. bei 80^0, verreibt dann trocken mit Kongorot oder zersetzt das Salz durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure und bestimmt den entwickelten Formaldehyd mittels Phloroglucins. (Nachweismöglichkeit im Gemisch mit Diphenylguanidin!)

Für die Additionsverbindung mit Calciumchlorid, die hexagonale Krystalle aus Alkohol bildet, wird folgende Formel bestätigt

$$2\,C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10\,H_2O.$$

Als Farbreaktionen werden die Reaktionen mit Kobaltoleat und mit Salicylsäure-Schwefelsäure angegeben, die auch für den Nachweis angewendet werden.

[1]) A. Bolliger, vgl. diese Ztschrft. **120**, 349 (1940). — [2]) Journ. Proc. Roy. Soc. New South Wales **70**, 357 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1239 (1937). — [3]) Journ. Soc. Rubber Ind. Japan **9**, 467 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1240 (1937).

In einer zweiten Arbeit, über eine neue quantitative Analyse des Hexamethylentetramins, beschreibt Yasumi Oohara[1]) eine bessere Möglichkeit zur Isolierung des Hydrochlorids, das durch atmosphärische Feuchtigkeit sehr stark zersetzt wird. Der Arbeitsgang zur Bestimmung des Hexamethylentetramins ist nun folgender:

Die abgewogene Probe löst man unter Erwärmen in einem Gemisch von Toluol und Propanol (100:1), filtriert nach dem Erkalten, setzt einige Tropfen 2%ige Lösung von Methylrot in Toluol zu und leitet bis zur Rotfärbung Salzsäure ein; dann erhitzt man 3 Stdn. zum Sieden, filtriert den Niederschlag in einen Filtertiegel und erhitzt 3 Stdn. auf 95—100°; hierauf wird gewogen. Die Reinheit der Probe errechnet sich nach der Gleichung:

(Gewicht des Niederschlags/Gewicht der Probe . 1,2603) . 100 = Reinheit in %.

Mit Vorteil wird in einem Raum gearbeitet, dessen Feuchtigkeitsgehalt unter 75% liegt; hinsichtlich weiterer Einzelheiten wird auf das Original verwiesen.

Weitere Untersuchungen über die Analyse des Hexamethylentetramins von Yasumi Oohara[2]) ergaben eine neue Möglichkeit zur Reinigung des Hexamethylentetramins. Das Produkt ist fast völlig rein, wenn man Ammoniak in eine gesättigte, wäßrige Lösung von Hexamethylentetramin einleitet; man filtriert, sobald sich einige Krystalle abgeschieden haben, leitet weiter Ammoniak ein und sammelt die nun ausfallenden Krystalle, wäscht sie mit Aceton und trocknet. Dieses Produkt ist fast vollkommen rein.

Edith Nadler.

Studien über qualitative organische Analyse, besonders zur Identifikation von Alkylhalogeniden, Aminen und Säuren haben Ena L. Brown und N. Campbell[3]) angestellt. Die Methoden von P. P. T. Sah und T. Sh. Ma[4]), die 3-Nitrophthalimidkalium anwenden, sowie die Arbeitsweise von C. S. Marvel, C. G. Gauerke und E. L. Hill[5]), die Alkylquecksilberhalogenide mittels Grignardscher Verbindungen herstellen, sind unbefriedigend, da sie sehr lange Zeit beanspruchen. Die Verfasser der vorliegenden Arbeit stellen aus den Brom- und Jodalkylen die entsprechenden S-Alkylthioharnstoffderivate dar, die gut krystallisierende Pikrate liefern. Eine Bestimmung erfordert nur wenige Minuten und ist nur dann nicht anwendbar, wenn es sich um das Vorliegen von Chloralkylen oder tertiären Körpern handelt. Phenylthioharnstoff reagiert nicht in so angenehmer Weise wie die oben genannte Verbindung.

Für Amine wurde mit gutem Erfolg 4-Diphenylyl-isothiocyanat zur Kondensation verwendet; es ist auch β-Naphthylisothiocyanat gut brauch-

[1]) Journ. Soc. Rubber Ind. Japan **10**, 269 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1240 (1937). — [2]) Journ. Soc. Rubber Ind. Japan **10**, 532 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3049 (1937). — [3]) Journ. Chem. Soc. London 1937, S. 1699. — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1630 (1932). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 3009 (1925).

bar. [C. M. Suter und W. Moffett[1]) empfehlen α-Naphthylisothiocyanat.]

T. Otterbacher und F. C. Whitmore[2]) geben p-Tolyl-isothiocyanat und p-Chlorphenyl-isothiocyanat als gut brauchbar an; beide Reagenzien konnten auch mit gutem Erfolg verwendet werden, während m-Nitrophenyl-isothiocyanat nach P. P. T. Sah und H.-H. Lei[3]) sehr häufig ölige Produkte ergab. Für primäre Amine wurde 2, 4, 5-Trinitrotoluol, das G. Barger und F. Tutin[4]) als Reagens für Aminosäuren empfohlen haben, in 10%iger alkoholischer Lösung verwendet.

Für die Bestimmung einbasischer aliphatischer Carbonsäuren wurde die Bildung von 2-Alkylbenziminazolen, deren Pikrate dann bestimmt wurden, aus den entsprechenden o-Phenylendiaminen herangezogen. Der Abschluß der Arbeit wurde durch das Erscheinen einer Veröffentlichung von W. O. Pool, H. J. Harwood und A. W. Ralston[5]) verhindert, die dasselbe Thema bearbeitet hatten.

Kleine Mengen von Alkylnitriten werden durch Kondensation mit 2-Phenylindol zu 3-Oximino-2-phenylindolen in 1%iger alkoholischer Lösung umgesetzt; diese Methode wird erst quantitativ ausgearbeitet.

Primäre Amine können auch noch mittels 2,4-Dinitrobenzoesäure bestimmt werden; über die Herstellung dieses Reagenses durch Nitrieren von Phenylessigsäure gibt die Originalarbeit genauen Aufschluß.

Im experimentellen Teil wird die Darstellung folgender Körper genau beschrieben:

1. S-Alkyl-isothioharnstoff-Pikrate: 0,2 *g* Thioharnstoff wird mit der äquivalenten Menge Alkylhalogenid mit 2 *ccm* Alkohol 2 Min. erhitzt; dann wird eine konz. Lösung von 0,2 *g* Pikrinsäure hinzugefügt.

2. Thiocarbanilide, dargestellt nach H. S. Fry[6]).

3. Isothiocyanate wurden nach H. Steudemann[7]) bereitet.

4. Thioharnstoffe: 0,2 *g* Amin und 0,2 *g* Isothiocyanat werden 20 Sek. lang zusammen erhitzt und dann mit 2 *ccm* 50%igem Alkohol versetzt.

5. 4,6-Dinitro-N-alkyl-m-toluidin: 0,1 *g* 2,4,5-Trinitrotoluol wird in 1 *ccm* Alkohol gelöst und die Lösung mit 3—4 Tropfen Amin versetzt.

6. 2-Alkyl-benziminazol-pikrat: 0,5 *g* o-Phenylendiamin und 0,5—1 *g* organische Säure werden mit 4 *ccm* 4 n-Salzsäure 15 Min. lang am Rückflußkühler gekocht. Das Iminazol scheidet sich ab und wird nach dem Filtrieren und Waschen in konzentriert alkoholischer Lösung mit der ebenfalls konzentriert alkoholischen Lösung von 0,5 *g* Pikrinsäure versetzt.

7. 3-Oximino-phenyl-indol: 0,1 *g* Phenylindol wird in kochendem Alkohol mit 0,1 *g* Alkylnitrit behandelt. Edith Nadler.

Studien zur Biuretreaktion haben R. Kretschmayer und H. Jesserer[8]) angestellt. Sie berichten in der V. Mitteilung über die

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2497 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1909 (1929). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 306 (1936). — [4]) Biochem. Journ. **12**, 402 (1918). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 178 (1937). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 1539, 1544 (1913). — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 548, 2334 (1883). — [8]) Biochem. Ztschrft. **292**, 419 (1937).

Biuretreaktion bei niedermolekularen, organischen Substanzen. Gemäß früheren Untersuchungen über die Biuretreaktionen des Biurets, Oxamids und Malonamids wird als Biuretreaktion folgendes festgelegt:

1. Man versteht darunter die Fähigkeit organischer Basen, in alkalischer Lösung Kupferhydroxyd unter Bildung einer roten Komplexverbindung zu lösen.

2. Diese Farbreaktion besteht aus zwei Komponenten, einer roten und einer blauen; die Hälfte des Kupfers ist nämlich in einer leicht abspaltbaren Form gebunden, entfernt man dieses, so ist die Farbe rein rot.

3. In die Reaktion treten stets 4 Mole Base und 2 Mole Kupfer ein.

Die Verfasser fordern, daß andere Farbreaktionen, die nicht die obigen Bedingungen erfüllen, nicht als Biuretreaktion bezeichnet werden.

Die nach der unten beschriebenen Arbeitsmethodik erhaltenen Farblösungen werden auf Farbstärke, Farbton und Kupfergehalt untersucht. Der Kupfergehalt wird so festgestellt, daß man die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur eben sauren Reaktion versetzt, wodurch der organische Komplex zerstört wird, und in der so gewonnenen Lösung das Kupfer jodometrisch nach E. de Haën und A. H. Low[1]) bestimmt.

Die Biuretreaktion wurde stets in der gleichen Weise wie folgt ausgeführt: Man löst die Einwage in 6 n-Natronlauge, versetzt mit 10%iger Kupfersulfatlösung bis zum Ausfällen von Kupferhydroxyd und gibt hierauf so viel Wasser zu, daß die resultierende Lösung eine Laugenkonzentration von 3% aufweist; diese Lösung wird mit dem Hydroxydniederschlag zuerst heftig geschüttelt, worauf man den Niederschlag abzentrifugiert und die resultierende Lösung untersucht.

In der Originalarbeit werden die Untersuchungen von Histidin, Succinimid, Serin und Colamin, Stoffe, die von verschiedenen Autoren untersucht worden waren, beschrieben. Sämtliche Stoffe ergeben keine Biuretreaktion. Nach M. Tomita[2]) geben Serin und Colamin eine typische Reaktion, weshalb dieser die Gruppe — $CH(OH)\text{-}CH_2 . NH_2$ — als Träger für die Biuretreaktion verantwortlich macht. Von Interesse war das Verhalten von Argininamid, das ebenso wie α-Monobenzoylargininamid und Argininanhydrid eine deutliche Biuretreaktion gibt; freies Arginin sowie der Argininester geben keine Reaktion. Dieses Verhalten der genannten Körper führte zu einer Abänderung der „Schiffschen Regel" der Biuretreaktion, nach der nur solche Körper reagieren, bei denen die Gruppen $—CO . NH_2$ bzw. $—C\langle^{NH}_{NH_2}$ durch nicht mehr als 1 C- oder N-Atom vereinigt sind. Diesem Erfordernis scheint durch sterische Näherung der entsprechenden Gruppen in den genannten Verbindungen entsprochen zu sein. Die Verfasser erweitern daher die

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 58, 125, 126 (1919); siehe ferner F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. 11. Aufl., S. 581 (1923). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. 158, 42 (1926) und spätere Abhandlungen bes. Ztschrft. f. physiol. Chem. 201, 38 (1931).

„Schiffsche Regel" dahingehend, daß alle jene Substanzen, die mindestens zwei $-CO\,.\,NH_2$-, $-CS\,.\,NH_2$- oder $-C\langle^{NH}_{NH_2}$-Gruppen benachbart zum eintretenden Kupferatom enthalten, die Biuretreaktion geben.

Edith Nadler.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Diphenylin neben Benzidin wurde von V. Čech und K. Kámen[1]) ausgearbeitet. Sie gehen im einzelnen folgendermaßen vor: Nachdem das Benzidin bei — 15° durch Filtration im Kühltrichter aus der Lösung entfernt wurde, wird das Diphenylin tetrazotiert und mit Chicago-SS-Säure gekuppelt, wobei im alkalischen Medium ein roter Farbstoff entsteht. Man colorimetriert nun die Probelösung gegen eine Skala frisch bereiteter Diphenylin-Standardlösungen. Die Methode findet Anwendung bei der Untersuchung von technischem Benzidin, das nicht mehr als 5% Diphenylin enthält; die Fehlergrenzen liegen um 5—8%. Die Empfindlichkeit der Methode wird von den Verfassern mit 0,02% angegeben.

Edith Nadler.

Eine genaue volumetrische Methode zur Bestimmung von Methylenblau geben Q. F. Gonzalo Gurmendi und Juan de Guevara[2]) an. Die Vorschrift lautet: 0,12 *g* der bei 110° getrockneten Probe werden in einem 500 *ccm* fassenden Kolben in 100 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; die Lösung mischt man mit 50 *ccm* einer 10%igen Natriumacetatlösung und läßt nun aus einer Bürette unter stetem Umschwenken 50 *ccm* 0,1 n-Jodlösung zufließen. Nach ungefähr halbstündigem Stehen wird nach nochmaligem Umschwenken auf 500 *ccm* aufgefüllt und dann abermals 15 Min. stehen gelassen. 100 *ccm* der filtrierten Lösung werden nun mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die obige Methode gibt im Vergleich mit der gravimetrischen Methode von M. François und Laure Seguin[3]) rasch genaue Werte. Edith Nadler.

Die rasche Bestimmung von Trichloräthylendämpfen in der Zimmerluft hat A. Dargie[4]) so durchgeführt, daß er ungefähr 30 *l* Zimmerluft aus verschiedenen Teilen des zu untersuchenden Raumes durch eine Aspiratorflasche, die Alkohol enthielt, durchperlen ließ. Ein aliquoter Teil dieses Alkohols wurde dann in einer gewöhnlichen Spirituslampe verbrannt; die Verbrennungsprodukte (Salzsäure, Chlor, Phosgen, das durch Wasser in Salzsäure und Kohlendioxyd zerlegt wird) wurden in einer Standard-Silbernitratlösung aufgefangen. Die Apparatur bestand aus einem Pyrexrohr mit einem seitlichen Rohransatz von 25,4 *cm* Länge und 5 *mm* Innendurchmesser, der ungefähr 3 *cm* über dem geschlossenen Ende des Rohres angesetzt wird; dieser seitliche Rohransatz ist mit einem Kühler verbunden. Die Lampe wird nun unter die Mündung dieser Kochflasche gestellt und so eingestellt, daß eine Flamme von ungefähr 3 *cm* Höhe

[1]) Chem. Listy Vědů Prumysl **33**, 97 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 180 (1939). — [2]) Boll. Soc. quim. Perú **4**, 283 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II 181 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 71 (1936). — [4]) Analyst **62**, 730 (1937).

brennt. Die Verbrennung wird durch 1 Stde. laufen gelassen. Zur Absorption wird je nach der Menge des vorhandenen Trichloräthylens entweder eine 0,02 n- oder eine 0,1 n-Silbernitratlösung verwendet, die mit einer Kaliumrhodanidlösung entsprechender Stärke titriert wird. Testuntersuchungen haben ergeben, daß diese Methode innerhalb 90 bis 94% genau ist. Edith Nadler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Hänel.

Öle, Fette, Wachse. In einer Abhandlung über die dielkometrische Bestimmung geben H. Heller und H. Clever[1]) einen Überblick über die Grundlagen und die Methoden der Dielkometrie mit Hinweisen für deren Anwendungsmöglichkeiten zur Analyse und Betriebskontrolle von Ölen und Fetten. Messungen ergaben, daß die Werte der Dielektrizitätskonstante (DK) für Pflanzenöle nahe beisammen liegen, z. B.: Rüböl, roh, filtriert 3,075; Olivenöl, raffiniert 3,124; Lebertran 3,228; Traubenkernöl 3,249; Lackleinöl 3,250; Palmöl, gebleicht 3,295; Kokosfett, raffiniert 3,341; Mandelöl, süß 3,411. Zur Erzielung genügend genauer Werte für analytische Zwecke ist deshalb eine hohe Empfindlichkeit des Meßgerätes erforderlich. Beziehungen zwischen der DK und anderen Kennzahlen der Glyceride scheinen nicht zu bestehen.

Die dielkometrische Analyse binärer Gemische macht keine Schwierigkeiten. Es muß lediglich das Meßgerät mit Gemischen bekannter Zusammensetzung geeicht werden; man ist dann ohne weiteres in der Lage, die Konzentration unbekannter Gemische direkt abzulesen. Diese Konzentrationsbestimmungen sind in so kurzer Zeit ausführbar, daß mit ihrer Hilfe eine Kontrolle kontinuierlicher Vorgänge möglich ist, so z. B. die dielkometrische Beobachtung von Destillationen oder auch die Extraktion von Ölsaaten. Dazu läßt man das Destillat oder den Extrakt durch eine Meßzelle strömen und nimmt in regelmäßigen Zeit- oder Mengenabständen eine Messung vor. Auch die Extraktion von Ölsaaten läßt sich dielkometrisch gut verfolgen.

Infolge der hohen DK von Wasser kommt dem Verfahren ganz besondere Bedeutung bei der Feuchtigkeitsbestimmung zu. Bei homogenen Systemen wird die Messung ohne Schwierigkeiten nach dem gleichen Prinzip wie oben beschrieben durchgeführt. Für inhomogene Systeme erweist es sich meistens als notwendig, die Messung in eine solche an Flüssigkeiten zu verwandeln, was durch Lösen des Gemisches, durch Extraktion, Absorption oder Adsorption des Wassers und durch Einbringen der Substanz in Flüssigkeiten von bekannter DK erfolgen kann.

Zur schnellen Bestimmung von Phosphor in Leinöl mittels der Sauerstoffbombe halten G. T. Piercy, E. K. Plant

[1]) Seifensieder-Ztg. **65**, 820 u. 839 (1938).

und M. C. Rogers[1]) die Sauerstoffbombe nach S. W. Parr[2]) für besonders geeignet.

In Anbetracht der Wichtigkeit der Kenntnis der einzelnen Wachskomponenten in kosmetischen Präparaten, Polituren und ähnlichen Fabrikaten haben S. Zweig und A. Taub[3]) ein Bestimmungsverfahren der technisch wichtigsten Wachse in Mischungen ausgearbeitet. Es handelt sich um eine halbquantitative Identifizierungsmethode der einzelnen Wachsarten. Als Kriterien werden die Fällungstemperaturen in n-Butylalkohol und n-Heptan herangezogen; weiterhin werden die Verseifungszahlen, der Säurewert, der Schmelzpunkt und der Acetylwert ausgewertet. Zur Ausführung zerlegt man das Wachsgemisch mit 95%igem Alkohol bei 25° in eine lösliche und eine unlösliche Fraktion, die beide weiter aufgearbeitet und in Wachssäuren, Ketone, Kohlenwasserstoffe und Wachsalkohole getrennt werden. Aus den Mengenverhältnissen der einzelnen Fraktionen lassen sich Rückschlüsse auf die in dem Gemisch vorhandenen Wachse und deren Mengen ziehen.

Einen Beitrag zur Entfernung von Isopropylbenzol aus einem Midcontinent-Erdöl durch Adsorption an Silicagel und Destillation mit Essigsäure geben Joseph D. White und F. W. Rose jun.[4]), indem sie Versuche beschreiben, wie aus dem zwischen 144 und 154° siedenden Benzindestillat eines Midcontinent-Erdöles das mit etwa 3% darin vorkommende Isopropylbenzol isoliert werden konnte. Die aromatischen Anteile des Destillates wurden an Silicagel adsorbiert. Durch Destillation des Adsorbates mit Eisessig konnte ein aromatisches Konzentrat erhalten werden. Dieses wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, die schließlich zu einem nahezu reinen Isopropylbenzol mit einem Gehalt von 98,4% führte. Durch Vergleich der Eigenschaften des isolierten und des synthetisch hergestellten Isopropylbenzols konnte eine nahezu völlige Übereinstimmung der physikalischen Daten festgestellt werden. Das isolierte Produkt zeigte folgende Werte: Siedepunkt 152,39° bei 760 *mm*; Schmelzpunkt —96,46°; $D_4^{20} = 0{,}8634$ und $n_D^{20} = 149{,}14$. Die Konzentration des untersuchten rohen Midcontinent-Erdöles an Isopropylbenzol wird auf 0,03% geschätzt. Der Rückstand der Destillation des mittels Adsorption angereicherten aromatischen Konzentrats zeigt im wesentlichen naphthenischen Charakter. Die Daten und der Verlauf der Destillation des Konzentrates lassen auch auf die Anwesenheit von n-Propylbenzol schließen.

Die Bestimmung von freiem Alkali in gefärbten Wachsemulsionen nimmt K. S. Nitsche[5]) auf die nachfolgend beschriebene einfache Weise vor. Eine Probe von 5—10 *g* der zu untersuchenden Emulsion wird mit 50 *ccm* Wasser verdünnt und durch Zusatz von

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 165 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 3865 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **67**, 404 (1925/26). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 9 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 1960 (1940). — [4]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **21**, 151 (1938). — [5]) Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmet. 1938, Nr. 6, 1; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2527 (1938).

Natriumchlorid ausgesalzen. Die Wachsseife wird abfiltriert, mit Natriumchloridlösung gut nachgewaschen und das Filtrat in einen Kohlensäurebestimmungsapparat gebracht. Das in der Lösung enthaltene Carbonat wird durch Salzsäure zersetzt, das Kohlendioxyd ausgetrieben und zur Wägung gebracht. Aus seiner Menge errechnet man das ursprünglich vorhandene überschüssige Carbonat. Enthalten die Emulsionen Natronlauge, so wird diese vorher durch Kohlendioxyd in Carbonat übergeführt. L. Hänel.

Brenn- und Kraftstoffe. Wichtige Beiträge zur chemischen Kennzeichnung und analytischen Untersuchung des Torfes gibt S. W. Souci[1]). Die präparative Reindarstellung und analytische Untersuchung einzelner besonders kennzeichnender Torfbestandteile und die Gesamtanalyse der organischen Torfsubstanz bereitet Schwierigkeiten, da im Torf eine Anzahl von Umwandlungsprodukten vorliegt, die durch eine ununterbrochene Reihe von Übergängen miteinander verbunden sind und weder analytisch noch präparativ scharf voneinander abgetrennt werden können. Neben Wasser und anorganischen Bestandteilen, nämlich den Mineralstoffen der ursprünglichen Pflanze und akzessorischen Mineralstoffen, können als organische Bestandteile des Torfes vorkommen[2]):

I. Unveränderte organische Pflanzenbestandteile, nämlich Eiweißstoffe und Cellulose sowie in untergeordneter Menge Mono- und Disaccharide, Pektinstoffe und Fette; weiterhin in beträchtlicheren Mengen Gerbstoffe, Lignin und Hemicellulose (Pentosane, Methylpentosane, Hexosan-Pentosane und Hexosane); ferner gehören hierzu die Protobitumina, die in Extrakt-Protobitumina, nämlich die unzersetzten Wachse und Harze, und Polymer-Protobitumina, wozu die Sporopollenine, Cutine und Suberine zu rechnen sind, eingeteilt werden.

II. Produkte der Vertorfung; hierzu gehören die Humusstoffe im weiteren Sinne, nämlich die Huminsäuren, die Humoligninsäuren und Humine, ferner die Fulvosäuren und Humusbegleitstoffe (Alkohole, Zucker, Fettsäuren, Cyanderivate, Harnstoffderivate, isocyclische und heterocyclische Verbindungen), die Phlobaphene und die Bitumina, die in Extrakt-Bitumina oder Eu-Bitumina und Polymer-Bitumina oder Stabil-Bitumina gegliedert werden, sowie die Uronsäurekomplexe, Eiweißstoffe und Aminosäuren oder andere Produkte des Eiweißabbaus.

Nach umfangreichen Untersuchungen über die Löslichkeit der einzelnen Torfbestandteile, insbesondere der Humussäure, in Lösungen von Natriumfluorid und anderen Alkalisalzen und Dioxan sowie der erschöpfenden Alkaliextraktion und Acetylbromidbehandlung wurde ein von den bisher bekannten Methoden[3]) zur Analyse der organischen Substanz des Torfes abweichender Trennungsgang angegeben, der es

[1]) Kolloid-Ztschrft. **82**, 87 (1938). — [2]) Vgl. S. W. Souci, Die Chemie des Moores (1938). — [3]) S. A. Waksman, und K. R. Stevens, vgl. diese Ztschrft. **96**, 151 (1934); S. Odén und S. Lindberg, Brennstoffchemie **7**, 165 (1926); vgl. diese Ztschrft. **87**, 234 (1932); W. I. Komarewsky, vgl. diese Ztschrft. **88**, 311 (1932).

ermöglicht, die Inhaltsstoffe des Torfes in 8 Stoffgruppen einzuteilen, nämlich die direkt zu bestimmenden:

1. Mineralstoffe,
2. die in Benzol-Alkohol löslichen organischen Bestandteile, wie Extrakt-Bitumina und Extrakt-Protobitumina, sowie
3. die alkalilöslichen und zugleich in Acetylbromid unlöslichen organischen Bestandteile (Humussäuren) und die indirekt bestimmten;
4. die in heißem Wasser löslichen organischen Bestandteile (neben löslichen Kohlenhydraten und Eiweißstoffen gehören hierzu vor allem die Pektine);
5. die mit verdünnter Salzsäure hydrolysierbaren organischen Bestandteile (Hemicellulosen, daneben Eiweißstoffe und Spuren von Cellulose);
6. die mit starker Schwefelsäure hydrolysierbaren organischen Bestandteile, wozu vor allem Cellulose und daneben Eiweißstoffe, sowie geringe Mengen von Huminsäuren und Lignin-Rotteprodukte rechnen;
7. die in Alkalien und zugleich in Acetylbromid unlöslichen organischen Bestandteile wie die Humine und daneben die in Alkali unlöslichen Huminsäuren, Sporopollenine, Cutine und Phytomelane;
8. die mit starker Schwefelsäure nicht hydrolysierbaren und zugleich in Acetylbromid löslichen organischen Bestandteile (Lignin und ligninähnliche Verbindungen).

Der Analysengang ist folgender: Im Trockenschrank bei 105° oder in der Trockenpistole bei 75° (Tetrachlorkohlenstoff) bestimmt man nach guter Homogenisierung den Gehalt des Torfes an flüchtigen Bestandteilen. Die Hauptmenge des Untersuchungsmaterials (etwa 2 *kg*) wird an der Luft getrocknet, fein gemahlen, gesiebt und in Probemengen geteilt. Aus der ersten bestimmt man den Wassergehalt (W) und aus der zweiten den Aschegehalt (A). Weitere Proben dienen zu analytischen Bestimmungen der anorganischen Bestandteile. Durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit dem Faktor 6,25 erhält man das „Eiweiß", einen Wert von nur beschränkter Gültigkeit. Zur Bestimmung der löslichen Bitumina extrahiert man nunmehr eine Probe von etwa 10 *g* (E) des lufttrockenen Materials im Soxhlet-Apparat mit Benzol-Alkohol und bestimmt das Gewicht des nach dem Eindampfen und Trocknen der erhaltenen Lösung verbleibenden Rückstandes (R) und dessen Aschegehalt (A_1). Für die Berechnung des Gehaltes an in Benzol-Alkohol löslichen organischen Bestandteilen (B) ist die Einwage, der Wassergehalt, der Trockenrückstand und der Aschegehalt in richtiger Weise zu berücksichtigen. Es gilt dann:

$$B = \frac{100 \,.\, (R\text{-}A_1)}{E - \frac{E \,.\, W}{100}} \,\% \text{ (bezogen auf Trockenmasse).}$$

Der Rückstand von der Benzol-Alkohol-Extraktion wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgetrocknet. In einer gesonderten Probe wird der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in Prozenten (W_1) bestimmt. Ein zweiter Teil (etwa 4 *g*) des getrockneten Rückstandes (R_1) wird mit

300 *ccm* Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wodurch die Pektinstoffe sowie geringe Mengen von wasserlöslichen Mineralstoffen, von Proteinen und Kohlenhydraten in Lösung gehen. — Kommen Torfproben („mineral moore") mit größerem Gehalt an EisenII-sulfat zur Untersuchung, so ist es vorteilhaft, der Analyse eine Extraktion des naturfeuchten Torfes mit kaltem Wasser vorauszuschicken, um eine Oxydation und Hydrolyse bei der Heißwasserbehandlung zu vermeiden. — Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit heißem Wasser aus und bestimmt das Trockengewicht (R_2) des verbliebenen Rückstandes. Im Filtrat bestimmt man durch Eindampfen und Glühen den Gehalt an Mineralstoffen (A_2). Der Berechnung legt man den für die auf Trockenmasse des ursprünglichen Moores umgerechneten Wert der Einwage in Grammen (M) zugrunde. Er ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$M = \frac{100 \cdot R_1 - W_1 \cdot R_1}{100 - \left(B + \frac{100 \cdot A_1}{E - \frac{E \cdot W}{100}}\right)}\ g.$$

Der Gehalt an Pektinen und anderen in heißem Wasser löslichen organischen Bestandteilen (P) beträgt dann:

$$P = \frac{100 \cdot [R_1 - (R_2 + A_2)] - R_1 \cdot W_1}{M}\ \% \text{ (bezogen auf Trockenmasse).}$$

Nun wird der getrocknete Rückstand R_2 mit 300 *ccm* 2%iger Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, filtriert, der Filterrückstand säurefrei gewaschen und gewogen (R_3). Aus etwa 0,6 *g* von R_3 bestimmt man den Aschegehalt (A_3) und berechnet den Gehalt (h) an mit verdünnter Salzsäure hydrolysierbaren organischen Bestandteilen in dem von der Heißwasserbehandlung verbliebenen Rückstand, der die Substanzen der Gruppe 5 umfaßt, nach der Gleichung:

$$h = 100 \cdot \left(\frac{R_2 - R_3 + A_2 + A_3}{M} + \frac{A_1}{E - \frac{E \cdot W}{100}}\right) - A\%.$$

An den vorhergehenden Arbeitsgang anschließend wird mit dessen Rückstand eine Hydrolyse vorgenommen, wobei die Cellulose sowie der größte Teil der noch im Rückstand enthaltenen Proteine und in geringer Menge auch Huminsäuren und kleine Anteile der analytisch schwer faßbaren primären Rotteprodukte des Lignins gelöst werden können. Es ist also nicht möglich, aus dem bei der Hydrolyse eintretenden Gewichtsverlust direkt auf den Gehalt an Cellulose zu schließen, sondern man muß vielmehr eine Zuckergehaltsbestimmung nach F. Allihn[1]), E. Meissl[2]), G. Bertrand[3]) oder J. Kjeldahl[4]) durchführen und durch Multiplikation des Glucosegehaltes mit dem Faktor 0,9 den Cellulosegehalt errechnen. Zur Ausführung der Hydrolyse arbeitet man nach den Angaben von A. Kiesel und N. Semiganowsky[5]), indem man den Rest (E_1)

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **22**, 448 (1883). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **22**, 590 (1883). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 197 (1917). — [4]) Diese Ztschrft. **35**, 344 (1896). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **97**, 139 (1934).

des Rückstandes R_3 mit 20 *ccm* einer 72%igen Schwefelsäure 2,5 Stdn. unter wiederholtem Umrühren bei 20—25° digeriert, dann mit 300 *ccm* Wasser verdünnt, 5 Stdn. unter Rückfluß kocht, durch einen Glasfiltertiegel filtriert, den Rückstand mit heißem Wasser wäscht und bis zur Gewichtskonstanz (R_4) trocknet. Schließlich wird der Aschegehalt (A_4) des Rückstandes bestimmt. Der Gehalt an Cellulose (Z), einschließlich Eiweiß und Ligninrotteprodukten, beträgt dann:

$$Z = \frac{100 \cdot R_3 \left(E_1 - R_4 - \frac{A_3 \cdot E_1}{R_3} + A_4 \right)}{M \cdot E_1} \%.$$

An zwei gesonderten Proben des lufttrockenen Untersuchungsmaterials bestimmt man nun den Gehalt an Humussäure und Humusstoffen im engeren Sinne, indem man einerseits den durch schonende Alkaliextraktion erhaltenen Extrakt und andererseits die Torfprobe direkt mit Acetylbromid behandelt und die dabei verbleibenden Rückstände bestimmt.

Zur Durchführung der Humussäurebestimmung behandelt man 1,0—1,5 *g* (E_2) des lufttrockenen Untersuchungsmaterials in der Kälte unter ständigem Rühren etwa 6 Stdn. mit 2%iger Salzsäure, filtriert durch einen Glasfiltertiegel und wäscht mit kaltem Wasser nach. Den Tiegelinhalt versetzt man mit 80—100 *ccm* 0,5%iger Natronlauge und schüttelt oder rührt 1—2 Stdn. Die erhaltene Lösung wird abzentrifugiert und sofort mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der Rückstand wird auf die gleiche Weise so lange mit Natronlauge behandelt, bis die Extraktlösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Zweckmäßig ist es, die Extraktionsdauer bei späteren Fraktionen auf 8—10 Stdn. zu steigern. Die vereinigten, schwach sauer eingestellten alkalischen Extrakte werden bis zur Sedimentierung der Extraktbestandteile mit Salzsäure versetzt, filtriert, mit 0,01%iger Salzsäure gewaschen und vorsichtig getrocknet. Nach der Wägung wird der Niederschlag 4 Tage bei 45° mit 20 *ccm* Acetylbromid digeriert und dann durch einen Porzellanfiltertiegel unter schwachem Saugen filtriert. Der Tiegelinhalt wird aufeinanderfolgend mit 1—2 *ccm* Acetylbromid, einigen Kubikzentimetern Eisessig, einigen Kubikzentimetern Äther und 300—400 *ccm* heißem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen (R_5) und schließlich zur Bestimmung des Aschegehaltes (A_5) verwendet. Der Gehalt (H) an alkalilöslichen und zugleich acetylbromidunlöslichen organischen Bestandteilen, also an Humussäuren, wird nach der Formel:

$$H = \frac{(R_5 - A_5) \cdot 93}{E_2 - \frac{E_2 \cdot W}{100}} \%$$

errechnet. Zur Bestimmung der Humusstoffe im engeren Sinne digeriert man 0,15—0,25 *g* (E_3) des Untersuchungsmaterials 6 Stdn. mit 100 *ccm* 2%iger Salzsäure in der Kälte, filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet bei Zimmertemperatur und acetyliert wie oben 4 Tage lang mit Acetylbromid. Die beim Umfüllen

eintretenden Verluste werden gesondert ermittelt und in Rechnung gestellt. Bei dieser Behandlung gehen Lignin und ligninähnliche Verbindungen, Cellulose, Eiweißstoffe und leicht hydrolysierbare Torfbestandteile in Lösung, während Humussäure und Humin ungelöst zurückbleiben. Der Rückstand (R_6) und dessen Aschegehalt (A_6) werden ermittelt. Der Gehalt an Huminen (H_1) läßt sich nach folgender Formel errechnen:

$$H_1 = \frac{(R_6 - A_6) \cdot 93}{E_3 - \frac{E_3 \cdot W}{100}} - H\%;$$

derjenige an Lignin (L) ergibt sich aus:

$$L = \frac{100 \cdot R_3 \cdot (R_4 - A_4)}{E_1 \cdot M} - (H + H_1)\%.$$

Diese Berechnung setzt voraus, daß Huminsäure- und Ligninanteile nicht in nenneswerter Menge in das Schwefelsäurehydrolysat übergegangen sind. Anderenfalls bedarf der Wert einer Korrektur.

Bei aschearmen Torfen muß die Addition der Werte: A, B, P, h, H, H_1, Z und L annähernd 100 ergeben; für mineralreiche Torfe ist die Übereinstimmung infolge von Veränderungen der anorganischen Bestandteile beim Veraschen eine geringere.

Ein Beitrag zur experimentellen Bestimmung der Verbrennungstemperatur und ihre Anwendung auf das Stadtgas liegt von G. Ribaud[1]) vor. Als Verbrennungstemperatur wird diejenige angenommen, auf welche die Verbrennungsprodukte tatsächlich erhitzt werden. Für die Bestimmung der Verbrennungstemperatur sind die optischen Verfahren zu bevorzugen. Zur Berechnung der Verbrennungstemperaturen wird der molare Wärmeinhalt verschiedener Gase bei konstantem Druck angegeben und das Q_t-Diagramm für die Berechnung der Flammentemperatur aufgestellt. An Hand von Beispielen für Stadtgas wird die Berechnung der tatsächlichen Verbrennungstemperaturen durchgeführt. Eine Untersuchung über den Einfluß von Inerten und Feuchtigkeit auf die Verbrennungstemperatur ergab, daß ein Gehalt von 10% Stickstoff im Stadtgas die Verbrennungstemperatur um etwa 20° senkt, während 10% Kohlendioxyd ein Absinken um etwa 40° bewirken. Die Sättigung des Stadtgases mit Feuchtigkeit bei einer Temperatur von 20° bewirkt eine Erniedrigung der Verbrennungstemperatur um etwa 30°. An Hand einer Zusammenstellung der Verbrennungstemperaturen von 16 verschiedenen Gasgemischen zeigt sich, daß die früher verteilten Starkgase bezüglich der Möglichkeit der Erzeugung hoher Temperaturen dem heutigen Stadtgas unterlegen sind.

Vergleichende Zündpunktbestimmungen haben H. Winter und H. Mönnig[2]) mittels des von der Firma W. Feddeler (Essen) in den Handel gebrachten Gerätes und dem von H. Jentzsch[3]) entwickelten Zündwertprüfer durchgeführt. Das Gerät von Feddeler zur

[1]) Gas- u. Wasserfach **81**, 661 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3641 (1938). — [2]) Glückauf **74**, 335 (1938). — [3]) Flüssige Brennstoffe, S. 98 u. 120 (1926).

Bestimmung des Zündpunktes von Koks, Kohle und flüssigen Brennstoffen besteht aus einem Tiegel aus V2A-Stahl mit Deckel, dem Einleitungsrohr für den Sauerstoff, der mit einer am Strömungsmesser ständig überwachten Geschwindigkeit bzw. Menge in den Tiegel strömt, und einem Pyroelement mit zugehörigem Millivoltmeter für die Temperaturmessung. Der Ofen zur Erwärmung des Tiegels wird elektrisch geheizt, wobei ein Regulierwiderstand nebst Ampèremeter die Temperatursteigerung regelt. Den zu untersuchenden Brennstoff führt man durch eine Öffnung im Tiegeldeckel ein.

Bei dem Apparat nach Jentzsch gelangt der Sauerstoff aus einer Stahlflasche mit Druckminderventil durch den Blasenzähler und Trockner in den elektrisch geheizten Ofen, und zwar durch die mittlere Sauerstoffzuführung des Zündtiegels, und von da in drei durch Kanäle damit verbundene gleich große Zündlöcher. Diese sind, zusammen mit einer gleich weiten vierten Bohrung für die Aufnahme des Thermoelements, gleichmäßig um die mittlere Sauerstoffzuführung angeordnet. Als Eichsubstanz und zur Nachprüfung des Thermometers dient Äthyläther, dessen Selbstzündpunkt im Sauerstoffstrom von etwa 300 Blasen je Minute bei genau 200° liegt. Die Blasenzählung geschieht derart, daß man eine Steckuhr in Gang setzt, sobald sich eine Sauerstoffblase von der Öffnung löst. Die erste Blase wird als 0 gezählt; nun beginnt die eigentliche Zählung für die Dauer von 10, 15 oder 30 Sek.; die erhaltene Blasenzahl gibt, entsprechend mit 6, 4 oder 2 vervielfacht, die Blasenzahl je Minute an. Die Abmessungen des Blasenzählers sind so gewählt, daß einer Entwicklung von 60 Blasen je Minute eine Sauerstoffmenge von 5 *ccm* entspricht. Bei der auf solche Weise genau bemessenen Sauerstoffzufuhr gibt man mittels einer Pipette 1 Tropfen des zu untersuchenden Öles in einen vorher mit einem reinen Vergasungsteller belegtes Zündloch des erhitzten Tiegels; mit der Ölzugabe wird bei je 10° Temperatursteigerung fortgefahren, bis die Selbstzündung erfolgt. Es muß aber in allen Fällen versucht werden, ob sich nicht durch Vermehrung oder Verminderung der Blasenzahlen der wahre Selbstzündpunkt ermitteln läßt, d. h. der niedrigste Temperaturgrad, bei dem im ausreichenden Sauerstoffstrom Selbstzündung erhalten wird. Teilt man nun die Selbstzündtemperatur durch diese zur Selbstzündung notwendige geringste Sauerstoffmenge, gemessen durch Blasen je Minute, so erhält man den zur Kennzeichnung der Selbstentzündlichkeit eines Stoffes nach Jentzsch bedeutsamen Zündwert.

Vergleichende Zündpunktsuntersuchungen mit dem Apparat von Feddeler und dem von Jentzsch ergaben, daß dem Feddeler-Gerät eine höhere Eignung für Zündpunktuntersuchungen an festen Brennstoffen zukommt, während der Zündwertprüfer nach Jentzsch für die Analyse flüssiger Kraftstoffe vorzuziehen ist.

Über die Bildungswärme der natürlichen Brennstoffe, ihre Bestimmung und ihren Einfluß auf die Verbrennungsgleichungen hat E. Lenhart[1]) eine Untersuchung angestellt. Für

[1]) Feuerungstechn. 25, 265 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 4143 (1937).

die Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Brennstoffs und dem maximalen Kohlendioxydgehalt der Verbrennungsgase wird nachstehende Gleichung aufgestellt:

$$CO_{2max} = \frac{8{,}88}{0{,}425 + \frac{H - \frac{O}{8}}{C + 0{,}375 \cdot S}}.$$

Die daraus abgeleiteten Verbrennungsformeln ähneln denen von P. Rosin und R. Fehling[1]), sind jedoch unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes der Brennstoffe für alle Brennstoffe brauchbar. Auf Grund einer abgeleiteten Beziehung zwischen Heizwert und Elementaranalyse ist es möglich, die calorimetrische Heizwertbestimmung nachzuprüfen und die Feuergasmenge und damit die Abgasverluste sehr genau zu erfassen.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in technischen Gasen hat H. H. Müller-Neuglück[2]) eingehend beschriebene Versuche ausgeführt und dabei eine Reihe wichtiger Ergebnisse erzielt. Es zeigte sich, daß die Oxydation mittels Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen durch die Säurekonzentration, die Kornverteilung des Jodpentoxyds und die Reaktionsoberfläche beeinflußt wird. Auch bei ungünstigem Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff findet in der Kohlenoxydpipette keine Oxydation des Wasserstoffs statt. Selbst an reinem Wasserstoff konnte nur eine innerhalb der Fehlergrenzen liegende Volumenverminderung beobachtet werden. Auch Methan wird unter den Versuchsbedingungen nicht angegriffen. Die Oxydierbarkeit von Äthan ist gering und konnte nur beobachtet werden, wenn mehr als 2% dieses Gases neben 20% Kohlenoxyd in dem Gasgemisch vorhanden sind. Propan wird bereits sehr stark und Butan fast völlig oxydiert. Das Verfahren versagt deshalb bei der Untersuchung von Schwelgasen, so daß bei der colorimetrischen Kohlenoxydprüfung mit Jodpentoxyd das zu untersuchende Gas vor der Analyse stets auf die Abwesenheit von Paraffinkohlenwasserstoffen zu prüfen ist. Weiterhin darf bei Schwelgasanalysen die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe nur mit 1%iger Bromwasserstoffsäure vorgenommen werden.

Die Verwendung von konz. Oxyhydrochinonlösung zur Sauerstoffbestimmung in technischen Gasen hat sich nicht bewährt. Nach Vergleichsversuchen erwies sich eine konz. Pyrogallollösung mit einer optimalen Konzentration von Pyrogallol:Alkali wie 1:1,5 als am geeignetsten. Durch Vergrößerung der Oberfläche mittels Drahtnetzen aus Eisen tritt eine Veränderung des Aufnahmevermögens der Absorptionsmittel Oxyhydrochinon, Sauerstoff-Multirapid und Pyrogallol nicht ein; die Reaktionsfähigkeit wird jedoch erheblich verringert. Die Kohlenoxydbildung in Gasgemischen mit hohem Sauerstoffgehalt beginnt bei bereits gebrauchten Pyrogallollösungen rascher und ist wesentlich stärker als bei frischen

[1]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **75**, 959 (1931). — [2]) Wärme **61**, 280 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4503 (1938).

Lösungen. Bei Verwendung von Oxyhydrochinon und Sauerstoff-Multirapid konnte keine Abspaltung von Kohlenoxyd beobachtet werden.

Eine Übersicht über die Feuchtemessung in staubhaltigen Industriegasen gibt F. Lieneweg[1]) mit besonderer Berücksichtigung der Maßnahmen zur Messung der Feuchtigkeit in staubhaltigen oder andere aggressive Bestandteile sowie sehr heiße Gase führenden Gemischen. Möglich ist die Feuchtigkeitsmessung durch Volumen- oder Druckänderungen, durch Bestimmung des spez. Gewichtes, durch Taupunktsbestimmung sowie mittels hygroskopischer Stoffe und des Psychrometers.

Der Aufbau und die Wirkungsweise der für die technische Gasanalyse durch Messung des Wärmeleitvermögens entwickelten Meßgeräte werden von K. Andreß[2]) beschrieben. Die Geräte verlangen Besonderheit in ihrer Anwendung. Verwandt ist dieser Methode das Analysenverfahren für technische Gase durch Messung der Wärmetönung. Beide Methoden lassen sich in der Technik zur Analyse von Rauchgasen, zur Überwachung der Ammoniaksynthese und der Ammoniakoxydation, zur Röstgasanalyse in der Schwefelsäure- und Zellstoffherstellung sowie zur Bestimmung geringer Gaskonzentrationen in Luft und anderen Gasen verwenden.

Zur calorimetrischen Bestimmung des Wärmeverlustes durch kleine Mengen unverbrannter Rauchgase hat W. Bühne[3]) eine Einrichtung beschrieben, die mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 3%, die von keinem anderen Gerät erreicht wird, arbeitet. Durch Verwendung selbsttätig aufzeichnender Meßgeräte kann das Calorimeter zur laufenden Betriebsüberwachung benutzt werden. L. Hänel.

Viscosität. Über die Bestimmung der kinematischen Zähigkeit mit technischen Viscosimetern hat H. Vogel[4]) eine Untersuchung angestellt. Die früher angegebene Umrechnungsformel[5]) von technischen Zähigkeiten in kinematische Zähigkeiten gilt nicht nur für das Redwood- und das Engler-Viscosimeter, sondern auch für das Saybold-Viscosimeter, so daß ihr allgemeine Bedeutung zukommt. Ist ν die kinematische Viscosität, τ das Verhältnis der Ausflußzeit des zu messenden Öles zur Ausflußzeit des Wassers bei 20,2° und a eine Apparatekonstante, so lautet die Formel unter Vernachlässigung des Temperaturganges im Viscosimeter:

$$\nu = \tau \cdot a \left(1 - \frac{1}{\tau^3}\right).$$

Für die Saybold-Viscosimeter, die zur Aufstellung einer vor kurzem veröffentlichten A.S.T.M.[6])-Umrechnungstafel verwendet wurden, und

---

[1]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing., Verfahrenstechn. 1937, S. 10; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3083 (1938). — [2]) Gas- u. Wasserfach **80**, 922 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2295 (1938). — [3]) Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **19**, 275 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 301 (1939). — [4]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **13**, 153 (1937). — [5]) H. Vogel, vgl. diese Ztschrft. **82**, 167 (1930). — [6]) American Society for Testing Materials.

für die von W. B. Mc Cluer und M. R. Fenske[1]) benutzten Apparate lautet die Umrechnungsformel:

$$\nu = \frac{S}{29{,}3} \cdot 6{,}32 \left(1 - \frac{29{,}3}{S^3}\right),$$

worin S die Saybold-Sekunden bedeutet. Die Übereinstimmung mit der A.S.T.M.-Tabelle und den Messungen von Mc Cluer und Fenske ist recht gut. Die somit nachgewiesene Eichbarkeit der bedeutendsten technischen Capillarviscosimeter auf kinematische Zähigkeiten setzt nur die Bestimmung von zwei Eichwerten voraus, nämlich des Wasserwerts S_w und der Apparatekonstante a. Es ist aber unmöglich, für einen ganzen Viscosimetertyp nur eine Umrechnungstabelle aufzustellen, es muß vielmehr für jedes Viscosimeter eine eigene Tabelle ermittelt werden.

L. Hänel.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Pharmazeutische Präparate. Über seine Untersuchungen von Latschenkiefernöl berichtet R. Fischer[2]). Als Kennzahlen wurden bestimmt: Brechungsindex, Drehung, spezifisches Gewicht, Löslichkeit in Alkohol, Menge des Destillates bei 165° in Prozenten, Gehalt an Bornylacetat, Säure- und Chloraminzahl. Auch auf einen Gehalt an Aldehyden und Ketonen, sowie auf Peroxyde wurde geprüft. Als Verfälschung des Öles kommt d-l-Limonen in Frage, das die Kennzahlen kaum verändert, aber durch Bestimmung des Peroxydgehaltes erkannt werden kann. Diese Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: In eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen gibt man 1 *ccm* des Öles und löst es in 15 *ccm* Alkohol. Zu dieser Lösung setzt man aus einer Mikrobürette 1 *ccm* einer 0,2 n-Lösung von arseniger Säure zu, läßt, vor Licht geschützt, 2 Stdn. stehen und fügt dann 25 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und 80 *ccm* reinstes destilliertes Wasser, das keinen Jodverbrauch aufweisen darf, zu. Die obere wäßrige Schicht titriert man nach Zusatz von Natriumhydrogencarbonat und Stärkelösung mit 0,1 n-Jodlösung bis zur Blaufärbung, die 1—2 Min. bestehen bleibt. Die Titration ist rasch auszuführen; starkes Schütteln soll gegen Ende der Titration vermieden werden. Der Verbrauch an arseniger Säure ist beim Latschenkiefernöl praktisch gleich Null. Man kann auch die Titanchloridmethode anwenden, indem man das abgemessene Öl in Alkohol löst und mit 1 *ccm* Titanchloridlösung (6%ig nach Zusatz konz. Salzsäure) am Rückflußkühler im CO_2-Strom erhitzt. Den nicht oxydierten Teil des Titanchlorids titriert man dann mit einer etwa 10%igen EisenIII-ammoniumsulfatlösung zurück. Außerdem läßt sich Dipenten auch durch die Tetrabromidprobe nachweisen, die noch bei einem Zusatz von 10% positiv ausfällt, während reine Öle keine Tetrabromidreaktion zeigen. Hierzu versetzt man 20 *ccm* Öl mit 15—20 *ccm* reinstem Amylalkohol und 40 *ccm* Äther und setzt unter

[1]) Ind. Eng. Chem. 27, 82 (1935). — [2]) Pharm. Zentralhalle 82, 37 (1941).

ständiger Kühlung tropfenweise Brom hinzu bis zur Gelbfärbung. Die Temperatur soll nicht über 0° ansteigen. Man stellt auf Eis und vertreibt den Äther durch Einblasen von Luft. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere die Tetrabromidkrystalle enthält, die sich mitunter erst nach Impfung bilden. Die Krystalle nutscht man ab, wäscht sie mit einigen Kubikzentimetern Propylalkohol und wenig leicht siedendem Petroläther aus, krystallisiert sie aus heißem, 70%igen Alkohol um und erhält dann Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 123—124° haben.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Formol in Abwässern, besonders der Kunstharzfabriken, bringen W. Friese und F. Richtsteiger[1]). Sie benutzen dazu die Methode nach E. Rimini[2]) in der Abänderung von C. Arnold und C. Mentzel[3]). Man überzeugt sich zuerst von dem ungefähren Gehalt an Formol, indem man in einen Colorimeterzylinder mit ebenem Boden und einer Länge von 25 *cm* und 1,5 *cm* lichter Weite 5 *ccm* des nötigenfalls filtrierten Abwassers gibt und dann 0,5 *ccm* einer frisch hergestellten und filtrierten gesättigten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin sowie 3 Tropfen einer gleichfalls frisch bereiteten 10%igen wäßrigen Lösung von KaliumeisenIII-cyanid hinzusetzt. Nach Zugabe von 10 ccm 10%iger Natronlauge tritt dann sofort eine je nach dem Formolgehalt mehr oder weniger starke Rotfärbung auf. Ist die Färbung zu stark, so wiederholt man den Versuch mit einer Verdünnung des Abwassers im Verhältnis 1:10 oder 1:100.

Zur quantitativen Bestimmung bringt man in eine Reihe der genannten Zylinder steigende Mengen einer Formollösung bekannten Gehaltes, und zwar 0,1—0,2—0,3 *ccm* usw. bis zu 2,0 *ccm*, füllt mit destilliertem Wasser zu 5 *ccm* auf und führt die Reaktion wie oben beschrieben aus. Man vergleicht die Färbungen mit der des Abwassers bei Durchsicht von oben gegen eine weiße Unterlage. Die Formolbestimmung der Vergleichsstammlösung geschieht am besten jodometrisch nach G. Romijn[4]).

Entsprechen z. B. 5 *ccm* eines im Verhältnis 1:100 verdünnten Abwassers der Farbe des Colorimeters 18 der Skala, enthaltend 1,80 *ccm* einer Formollösung, die 10 *mg* HCOH im Liter enthält, so wären demnach 0,018 *mg* HCOH in 0,05 *ccm* Abwasser vorhanden, entsprechend 360,0 *mg* im Liter.

Die Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) in Arzneipräparaten führt G. Vastagh[5]) in der Weise aus, daß er das Aneurin mit KaliumeisenIII-cyanid und Natronlauge zum fluorescierenden Thiochrom oxydiert und die Fluorescenz im Stufenphotometer nach Pulfrich mißt. Da nicht mehr als 5 γ Aneurin zur Bestimmung verwendet werden sollen, so stellt man sich eine entsprechende Standardlösung her, indem man 10 *mg* krystallisiertes Aneurin-Chlorhydrat in 1000 *ccm* Wasser löst, von dieser Lösung 50 *ccm* zu 500 auffüllt und 5 *ccm* dieser Verdünnung dann

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **81**, 85 (1940). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **1**, 858 (1898). — [3]) Chem. Ztg. **2**, 246 (1902). — [4]) Diese Ztschrft. **36**, 18 (1897). — [5]) Pharm. Zentralhalle **81**, 109 (1940).

in Arbeit nimmt. Einfache Injektionsflüssigkeiten und Tabletten, die keine fluorescierenden Substanzen enthalten, können direkt zur Bestimmung benutzt werden. Bei fluorescierenden Stoffen oder bei in Nahrungsmitteln eingearbeiteten Stoffen muß das Aneurin an Fullererde adsorbiert werden. Zu diesem Zweck bringt man die zu untersuchende, etwa 50 γ Aneurin enthaltende Lösung, die gegen Methylorange gerade sauer sein, also einen p_H-Wert von 3,5—4,0 besitzen und deren Volumen 20—50 *ccm* betragen soll, in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen, setzt 0,5 *g* Fullererde hinzu und schüttelt 15 Min. Tags zuvor muß man ein Filter (Schleicher & Schüll, Nr. 589, Blauband, 9 *cm* ∅) im Trichter mit Wasser gut durchfeuchtet und nach dem Abtropfen über Nacht im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet haben. Danach läßt man es 1 Stde. lang frei im Wägeraum stehen und wägt es in einem Wägeglas. Man filtriert das Adsorbat durch dieses Filter, wobei möglichst alles auf das Filter zu bringen ist, wäscht mit 10 *ccm* schwach angesäuertem Wasser aus und wägt nach dem Abtropfen. Etwa ein Zehntel des Adsorbates wägt man in einem anderen Wägeglas ab und verfährt damit wie weiter unten gesagt wird. Leberextrakte und Lactoflavin enthaltende Injektionsflüssigkeiten werden so weit verdünnt, daß sie in 25—50 *ccm* etwa 50 γ Aneurin enthalten. Chinaalkaloide sowie Lactoflavin enthaltende Dragees verreibt man mit schwach angesäuertem Wasser bis zur Lösung und verdünnt dann in der angegebenen Weise. Kondensmilch verdünnt man mit Wasser auf das Zehnfache, zentrifugiert scharf zur Entfernung des Fettes, entnimmt 2 *ccm* und verdünnt sie mit 30—40 *ccm* Wasser. In dieser Verdünnung adsorbiert man das Aneurin. Von Kakaomasse wurden 5 *g* mit 30 *ccm* schwach salzsaurem Wasser unter Zugabe von Paraffin und unter Umrühren einige Male ausgekocht; danach wurde das Wasser von der erstarrten Masse abgegossen und zu 200 *ccm* aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 5 *ccm* zur Bestimmung benutzt. Das ausgetrocknete Adsorbat wurde sowohl bei Kondensmilch als auch bei der Kakaomasse durch Behandlung mit niedrigsiedendem Petroläther von den Lipoiden befreit, um beim Ausschütteln des Thiochroms eine Emulsionsbildung zu vermeiden. Zur Bestimmung nimmt man eine in 10 *ccm* Wasser gelöste Aneurinmenge von etwa 5 γ; bei an Fullererde adsorbiertem Aneurin spült man die für die Bestimmung nötige Menge des Adsorbates mit etwa 10 *ccm* Wasser (wenn nötig auch noch mit den 5 *ccm* der KaliumeisenIII-cyanidlösung) in einen Schütteltrichter von 150 *ccm*, gibt 5 *ccm* 1%ige KaliumeisenIII-cyanidlösung hinzu, vermischt durch Umschwenken und gibt dann 10 *ccm* 10%ige Natronlauge hinzu. Man läßt 2 Min. stehen oder dispergiert das Adsorbat durch starkes Schütteln, das man auch während der Oxydationszeit von 2 Min. wiederholt, und schüttelt nun das Reaktionsgemisch mit 20 *ccm* Isobutylalkohol 1 Min. lang stark aus. Nach erfolgter Trennung der Flüssigkeiten filtriert man den Isobutylalkohol durch ein kleines Wattebäuschchen in einen 25 *ccm*-Meßkolben, wiederholt die Ausschüttelung mit weiteren 5—6 *ccm* Isobutylalkohol und füllt mit diesen zur Marke auf. Zur Trocknung des Isobutylalkohols setzt man 0,8—1,0 *g* entwässertes Natrium-

sulfat hinzu und läßt über Nacht oder wenigstens 3—4 Stdn. vor Licht geschützt stehen. Hierauf filtriert man durch ein Filter von 7 *cm* ∅. Die Intensität der Fluorescenz mißt man im Stufenphotometer in einer Küvette von 2 *cm* Schichtdicke gegen die gleich behandelte Standardlösung. Zur Messung der Fluorescenz dient eine Hanauer Analysenquarzlampe. Die optische Achse des Photometers soll dabei in einer Höhe mit dem Quecksilberbrenner liegen. Vor Ausführung der Messung läßt man die Quecksilberdampflampe 5—6 Min. brennen, dann schaltet man ein L3-Filter ein und stellt die Trommel im Lichtstrahl der zu prüfenden Substanz auf z. B. 80% und verstellt nun diejenige der Standardlösung bis zur Gleichheit des Gesichtsfeldes. Zur Trommelablesung empfiehlt es sich, zwei kleine, abgeschirmte 2 Volt-Glühlämpchen, die durch Drucktaster eingeschaltet werden, vor den Trommeln zu befestigen. Man führt ungefähr 5—6 Ablesungen aus, vertauscht dann die Küvetten und wiederholt die Ablesungen. Aus dem Mittelwert aller Ablesungen berechnet sich der Gehalt aus der Formel $a = \frac{i \times st}{80}$, in der i den Mittelwert aller Ablesungen, st die in 25 *ccm* der Standardlösung enthaltende Menge Aneurin und a die in der untersuchten Lösung enthaltene Aneurinmenge bedeuten. Die Standardlösung kann man zur Messung von 2—3 Lösungen benutzen, bei längerer Bestrahlung nimmt die Fluorescenz ab, und es muß dann neue Lösung in die Küvette eingefüllt werden, doch hält sich die Thiochromlösung, vor Licht geschützt, 2—3 Tage.

Zur Identifizierung von Diallyl- und Phenyläthylbarbitursäure sowie Äthylurethan nebeneinander in Mischungen und Lösungen gibt S. v. Bari[1]) einige Vorschriften, die er an im Handel befindlichen Präparaten und einem selbst hergestellten Kontrollpräparat ausprobiert hat. Zur qualitativen Untersuchung gibt man 2 *ccm* der Lösung in einen kleinen Scheidetrichter, alkalisiert mit 2 *ccm* 5 n-Natronlauge und schüttelt das Äthylurethan mehrmals mit Äther aus. Man filtriert den ätherischen Auszug durch Watte, verdunstet den Äther und trocknet über Calciumchlorid. Das so erhaltene Äthylurethan hat einen Schmelzpunkt von 45° C und gibt folgende Reaktionen nach L. Ekkert[2]). Mit Resorcin-Schwefelsäure leicht erwärmt, tritt eine rote Färbung auf, ein Teil wird mit Formaldehyd-Schwefelsäure behandelt; dabei tritt erst eine braune, dann eine rote und zuletzt eine grüne Färbung ein.

Die *Identifizierung* der beiden Barbitursäuren geschah in der Weise, daß die vom Äthylurethan befreite Lösung mit Salzsäure gegen Methylorange angesäuert wurde und die ausgeschiedenen Barbitursäuren dann mit einer Äther-Chloroformmischung mehrmals ausgeschüttelt wurden. Nach Vertreibung des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes bei 100° wurden die beiden Präparate wie folgt identifiziert. Phenyläthylbarbitursäure: 0,15 *g* des Rückstandes wurden in 2 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst, wobei eine klare und farblose Lösung eintrat. Diese, mit 0,5 *g* Kaliumnitrat gemischt und 10 Min. im Wasserbad erwärmt, färbte

[1]) Pharm. Zentralhalle **81**, 61 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 461 (1937).

sich gelb[1]). Diallylbarbitursäure, nach L. Ekkert[2]): 0,05 *g* des Rückstandes in 1 *ccm* 5 n-Natronlauge gelöst, zeigten nach Zugabe von 1 Tropfen 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung eine grüne Färbung. Nach Pharm. Helvetica V: 0,1 *g* des Rückstandes, mit 1%iger Vanillin-Schwefelsäure erwärmt, gab eine kirschrote Färbung.

Quantitative Bestimmung. Da die Präparate (Sevenalil-Injektion und -Tropfen) alkalisch reagierten, wurde die Alkalität von 2 *ccm* der Lösung durch Titration mit 0,1 n-Salzsäure gegen Methylorange bestimmt.

Äthylurethan. a) Durch dreimaliges Ausschütteln mit je 40 *ccm* mit Wasser gesättigtem Äther wurde das Äthylurethan wie beim Nachweis isoliert und nach Vertreibung des Lösungsmittels und nach Trocknung über Calciumchlorid gravimetrisch bestimmt. b) Die titrimetrische Bestimmung wurde nach E. Schulek und Wilhelmine Gervay[3]) ausgeführt, doch wurden 40 *mg* Äthylurethan eingewogen; zur Alkalisierung wurde eine 20%ige Natronlauge benutzt. Gravimetrisch wurden 40% und titrimetrisch 38,4% bei der Injektionsflüssigkeit gefunden, beim 40%igen Kontrollpräparat fanden sich gravimetrisch 39,7% und titrimetrisch 38,955% wieder.

Zur quantitativen Bestimmung der beiden Barbitursäuren wurde die vom Äthylurethan befreite alkalische Lösung im Schütteltrichter nach Zugabe von 2—3 Tropfen Methylorange unter Umschütteln mit 5 n-Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und nach 5 Min. langem Stehen dreimal je 5 Min. mit je 50 *ccm* einer Mischung von 2 Gewichtsteilen Äther und 1 Gewichtsteil Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther-Chloroformlösungen wurden durch Watte in einen gewogenen 150—200 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen filtriert, das Lösungsmittel wurde verdunstet, der Rückstand bei 100° bis zum konstantem Gewicht getrocknet und gewogen. Sodann löste man den Rückstand in 15 *ccm* Chloroform, gab 25 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung zu und löste zweimal 5 *g* Kaliumbromid darin. Nach Auflösung desselben setzte man 2,5 *ccm* 2 n-Schwefelsäure zu, bewahrte den Kolben ½ Stde. vor Licht geschützt auf und titrierte dann nach Zugabe von 0,5 *g* KJ das freigewordene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der 0,1 n-Bromatlösung, multipliziert mit dem Faktor 0,0052, ergibt die in den in Arbeit genommenen 2 *ccm* der Lösung enthaltene Menge Diallylbarbitursäure. Nach Abzug dieser Menge vom Gewicht des Gesamtrückstandes erhält man die in 2 *ccm* der Lösung enthaltene Menge der Phenyläthylbarbitursäure. Von den in der Kontrollösung enthaltenen 10% Phenyläthylbarbitursäure und 5% Diallylbarbitursäure wurden von ersterer 9,60% und von letzterer 4,40% wiedergefunden.

W. Dehio.

---

[1]) Pharmacopoea Helvetica V. — [2]) Jahresbericht d. Pharmazie 1934, S. 196. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 275 (1935).

Seite

Kreatinin (K. Woidich. A. Bolliger) [mit 1 Abbildung] . . . 60

Hexamethylentetramin (Y. Oohara) 61

Studien über qualitative organische Analyse, besonders zur Identifikation von Alkylhalogeniden, Aminen und Säuren (Ena L. Brown und N. Campbell. P. P. T. Sah und T. Sh. Ma. C. S. Marvel, C. G. Gauerke und E. L. Hill. C. M. Suter und W. Moffett. T. Otterbacher und F. C. Whitmore. G. Barger und F. Tutin. W. O. Pool, H. J. Harwood und A. W. Ralston. H. S. Fry) 62

Studien zur Biuretreaktion (R. Kretschmayer und H. Jesserer. M. Tomita) 63

Colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Diphenylen neben Benzidin (V. Čech und K. Kámen) 65

Genaue volumetrische Methode zur Bestimmung von Methylenblau (Q. F. Gurmendie und J. de Guevara) 65

Rasche Bestimmung von Trichloräthylendämpfen in der Zimmerluft (A. Dargie) 65

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Öle, Fette, Wachse (H. Heller und H. Clever. G. T. Piercy, E. K. Plant und M. C. Rogers. S. Zweig und A. Taub. J. D. White und F. W. Rose jun. K. S. Nitsche) 66

Brenn- und Kraftstoffe (S. W. Souci. G. Ribaud. H. Winter und H. Mönnig. H. Jentzsch. E. Lenhart. P. Rosin und R. Fehling. H. H. Müller-Neuglück. F. Lieneweg. K. Andreß. W. Bühne) 68

Viscosität (H. Vogel. W. B. Mc Cluer und M. R. Fenske). . 75

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Pharmazeutische Präparate (R. Fischer. W. Friese und F. Richtsteiger. C. Arnold und C. Mentzel. G. Vastagh. S. v. Bari. L. Ekkert) 76

Redaktion geschlossen am 21. November 1942.

Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Schneider, Hans, Nachweis von wenig Nickel neben viel Kobalt (eingel. 27. 10. 42).

Trepka-Bloch, E., Ein neues Reagens zum Nachweis von Vanadin, besonders in Stahl (eingel. 2. 11. 42).

Christow, St., Photometrische Bariumbestimmung (eingel. 2. 11. 42).

Schleicher, A., Über Arbeit und Leistung colorimetrischer Methoden. 1. Die Kupferbestimmung (eingel. 6. 11. 42).

Döring, Th., Über ein praktisch brauchbares Schnellverfahren zur Bestimmung des Siliciums in mittel- und hochprozentigem Ferrosilicium (eingel. 6. 11. 42).

Goehring, Margot und **Darge, Ilse,** Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen (eingel. 6. 11. 42).

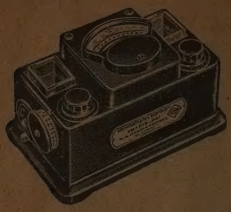
Halla, F. und **Castelliz, K.,** Antimonbestimmung (eingel. 11. 11. 42).

Papp, S., Die genaue Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser unter Verwendung neuer Korrektionswerte (eingel. 16. 11. 42).

Sarudi, L., Die Trennung des Bleis von Kupfer, Cadmium und Eisen als Bleichromat (eingel. 19. 11. 42).

Albrecht, Renate und **Bast, H.,** Zum qualitativen Nachweis der Kiesel- und Flußsäure mit Hilfe der Tetrafluorid- und Öltropfenprobe (eingel. 19. 11. 42).

Lichtelektrisches Kolorimeter



Völlig objektiv.
Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar.
Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer.
Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre.

DR. B. LANGE

Spezialfabrik
lichtelektrischer Zellen und Apparate.
Berlin-Zehlendorf-W, Hermannstraße 14/18.

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in
jeder Porenweite für

MEMBRANFILTER

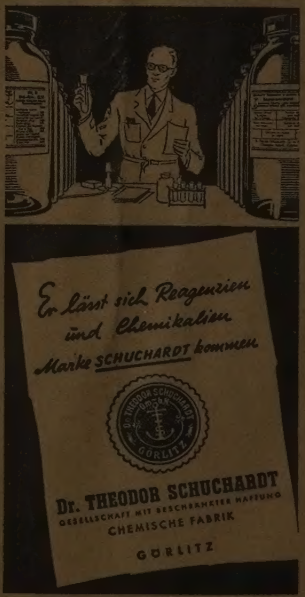
Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen
MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

Julius Robert Mayer's Kausalbegriff

Seine geschichtliche Stellung, Auswirkung und Bedeutung
Von **Alwin Mittasch**
VII, 297 Seiten. 1940. RM 14.70

SPRINGER-VERLAG · BERLIN



Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 5. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.